Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

182. BAND, 5. HEFT

MIT 17 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 13. JULI 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 182 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Bernstein, D., Quantitative Bestimmung von Lithiumphenyl. Mit 1 Textabbildung 321

Deshmukh, G. S., V. D. Anand and A. Joseph, Amperometric Titrations with the Help of Selenites. Determination of Cobalt. With 3 Figures in the Text 324

Erdey, L., F. Paulik, G. Svehla und G. Liptay, Indirekte derivatographische Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium aus einer Einwaage. Mit 1 Textabbildung 329

Berka, A., M. Tichý und J. Zýka, Analytische Studie der Reaktion von einwertigem Silber mit Hydrochinon. Mit 1 Textabbildung 335

Hahn, H., und R. Wagénknecht, Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. IV. Mitt. Zur quantitativen Bestimmung der Elemente Silicium, Germanium, Phosphor und Arsen durch amperometrische Titration ihrer Molybdatosäuren mit Nitron. Mit 8 Textabbildungen 343

Rao, G. Prabhakar and A. R. Vasudeva Murthy, Potentiometric Titrations in Nonaqueous Cerimetry. With 2 Figures in the Text 358

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Quantitative Bestimmung von Lithiumphenyl

Von
D. Bernstein

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 17. Februar 1961)

Die quantitative Bestimmung von Lithiumphenyl kann nach Wittig[1] vorgenommen werden. Dieses Verfahren beruht letzten Endes auf der Ermittlung eines Alkaliverlustes, der bei der Umsetzung einer lithiumorganischen Verbindung und Äthylenbromid auftritt. In Gemischen von solchen Verbindungen ist deshalb die quantitative Bestimmung von Lithiumphenyl nach dieser Arbeitsweise nicht möglich. In einem solchen Fall benötigt man eine Methode, die gleichzeitig qualitative und quantitative Feststellungen ermöglicht. Es wurde deshalb folgendes Verfahren ausgearbeitet.

Eine Lithiumphenyllösung wird mit einer Lösung von Jod in absolutem Äther umgesetzt. Im Gaschromatographen erfolgt anschließend mit Hilfe einer Vergleichslösung die Ermittlung der Konzentration an Jodbenzol. Daraus wird die eingesetzte Menge Lithiumphenyl berechnet. Es ist dabei notwendig, daß man die Lithiumphenyllösung zu einem Überschuß Jod gibt. Setzt man die Jodlösung dagegen zur Lithiumphenyllösung zu, bildet sich neben Jodbenzol auch Diphenyl. Bei 0,1 n Lithiumphenyllösungen findet man in diesem Fall 20—30% zu niedrige Werte.

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Methode wurde ein Teil einer Lithiumphenyllösung wie oben mit einer Jodlösung zu Jodbenzol und ein anderer Teil mit Wasser zu Benzol umgesetzt. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte, die im Gaschromatographen mit Hilfe von Vergleichslösungen erfolgte, zeigte, daß aus einer gleichen Menge einer Lithiumphenyllösung jeweils gleiche molare Mengen an Jodbenzol und Benzol entstehen. Dabei war zu beachten, daß Lithiumphenyllösungen immer 10—20 Molprozent Benzol enthalten. Dieser Blindwert wurde vor dem Vergleich von der Benzolmenge abgezogen. Die Bestimmung des Blindwertes erfolgte gaschromatographisch in der oben erwähnten Jodbenzollösung. Daß es sich dabei um einen Blindwert handelte, zeigte eine weitere Umsetzung der Lithiumphenyllösung mit Benzophenon. Durch gaschromatographische Bestimmung wurde wieder die gleiche Menge Benzol wie in der Jodbenzollösung gefunden.

Drei verschiedene Lithiumphenyllösungen lieferten folgende Ergebnisse (in Mol):

	Jodbenzol	Benzol	Benzol-blindwert	Benzol minus Blindwert
1	0,0087	0,0105	0,0020	0,0085
2	0,0088	0,0102	0,0016	0,0086
3	0,0090	0,0107	0,0015	0,0092

Die Umsetzungen wurden jeweils mit einem Volumen Lithiumphenyllösung durchgeführt, das 0,01 Mol Alkali enthielt. Nach dem Abzug des Blindwertes vom Benzol betragen die Abweichungen zwischen Benzol und Jodbenzol jeweils 2%. Die Differenz ist weitgehend darauf zurückzuführen, daß bei einer Bestimmung 2mal ein Volumen abgelesen werden muß. (Eingesetzte Lithiumphenyllösungen und die Jodbenzol- bzw. Benzollösung.)

Arbeitsvorschrift

Zur Darstellung und Bestimmung des Lithiumphenyls wird die in Abb. 1 gezeigte Apparatur verwendet.

Die Apparatur wird links an eine Stickstoffbombe mit Reinststickstoff angeschlossen. Die Darstellung der Lithiumphenyllösung erfolgt im Kolben *2* nach der Vorschrift von ZIEGLER u. COLONIUS[2]. Der dazu benötigte absolute Äther wird aus

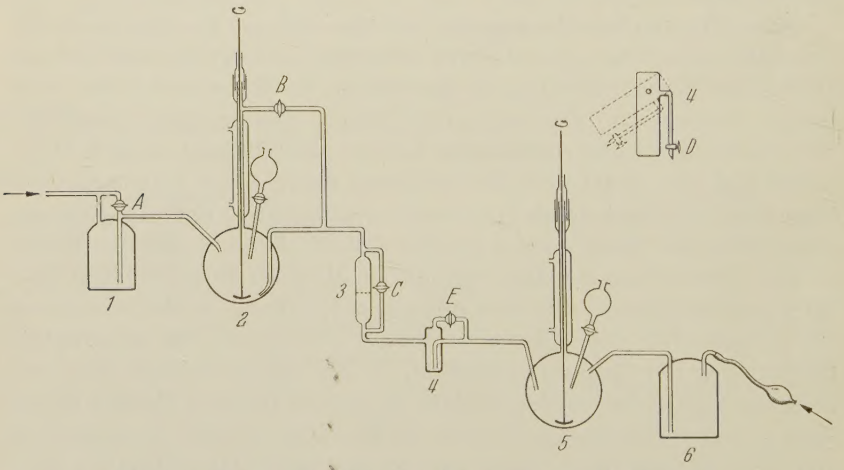


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung und Bestimmung von Lithiumphenyl

dem Vorratsgefäß *1* durch Schließen des Hahnes *A* mit Hilfe des Stickstoffdruckes nach *2* befördert. Die fertige Lithiumphenyllösung bleibt einige Stunden stehen, bis die Trübung vollständig verschwunden ist. Auf dem Boden hat sich dann das Lithiumbromid abgesetzt, während das überschüssige Lithium an der Oberfläche schwimmt. Durch Schließen des Hahnes *B* und des Rührverschlusses wird die Lösung durch die Fritte *3* in das Vorratsgefäß *4* übergeführt. Seitlich der Fritte befindet sich der Hahn *C*. Er kann geöffnet werden, wenn die Fritte nach dem Fil-

trieren verstopft ist und den Stickstoffstrom nicht mehr passieren läßt. Das Vorratsgefäß *4* ist mit einer Graduierung versehen. Durch Schließen des Hahnes *E* kann mit Hilfe des Stickstoffstromes eine bestimmte Menge Lithiumphenyllösung nach dem Reaktionsgefäß *5* befördert werden. Außerdem besitzt *4* vorn eine Bürette (siehe Abb. 1 [*D*] rechte obere Seite), in die durch Schwenken des Gefässes Lösung gebracht werden kann. Es besteht dadurch die Möglichkeit, eine bestimmte Menge Lösung aus dem Vorratsgefäß zu entnehmen und das Gesamtalkali durch Zersetzen mit Wasser und anschließender Titration zu bestimmen. Zur Ermittlung des Lithiumphenylgehaltes der Lösung wird in *5* eine konzentrierte überschüssige Jodlösung in abs. Äther vorgelegt. Sie kann durch den Tropftrichter zugegeben werden oder kann auch durch Vorlegen des festen Jodes in *5* und durch Zugeben des absoluten Äthers aus dem Vorratsgefäß *6* hergestellt werden. Unter schnellem Rühren läßt man dann durch Schließen des Hahnes *E* ein bestimmtes Volumen Lithiumphenyllösung (V) langsam zufließen. Wenige Minuten darauf erfolgt durch den Tropftrichter die Zugabe von verdünnter Lauge. Der Kolben *5* wird nun abgenommen und das gesamte Reaktionsgemisch quantitativ in einen graduierten Scheidetrichter übergeführt. Hier erfolgt durch Schütteln die Entfernung des Jods aus der ätherischen Phase und die Abtrennung der wäßrigen Phase. Das Volumen (v) der ätherischen Phase wird nun abgelesen und die Konzentration c = g/1000 ml) der Lösung an Jodbenzol mit Hilfe einer Vergleichslösung im Gaschromatographen bestimmt. Die Normalität der eingesetzten Lithiumphenyllösung errechnet sich nach folgender Formel: $n = c \cdot v/204 \cdot V$.

Zusammenfassung

Zur quantitativen Bestimmung einer Lithiumphenyllösung wird eine bestimmte Menge Lösung mit überschüssiger Jodlösung umgesetzt. Dabei bildet sich quantitativ Jodbenzol. Im Gaschromatographen erfolgt anschließend die Bestimmung der Konzentration an Jodbenzol. Daraus kann die Konzentration der eingesetzten Lithiumphenyllösung ermittelt werden. Andere lithiumorganische Verbindungen stören dabei nicht. Die Genauigkeit der Methode beträgt bei der verwendeten Apparatur 2%.

Literatur

[1] Wittig, G.: Ber. dtsch. chem. Ges. 77 B, 320 (1944). — [2] Ziegler, K., u. H. Colonius: Liebigs Ann. Chem. **479**, 135 (1930).

Dr. D. Bernstein, Aachen, Eupener Str. 139

Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Varanasi-5 (India)

Amperometric Titrations with the Help of Selenites

Determination of Cobalt

By

G. S. Deshmukh, V. D. Anand and A. Joseph

With 3 Figures in the Text

(Received February 21, 1961)

Considerable work on the use of selenites in the amperometric determination of various cations has been done in these laboratories. This includes the amperometric titration procedures for mercury, silver and lead[9] and copper and cadmium[8].

The precipitation of the normal selenite of cobalt was first observed by Nilson[15] and Berzelius[3]. Gravititrimetric[2] and conductometric[7] methods for the determination of cobalt as the selenite have confirmed these observations. Recent studies on the application of amperometry to the determination of cobalt as tellurite[1,5] and tungstate[1,6], suggested the possibility of extending this technique to the amperometric determination of cobalt as selenite. The results of this study have been reported in the present communication.

Experimental and Results

Solutions. *Cobalt(II) chloride solution* prepared from a B.D.H. Analar sample was approximately 0.1 M. It was standardized by the anthranilate procedure[21] and checked by the classical α-nitroso-β-naphthol method[17]. The strength of *sodium selenite,* approximately 0.1 M, was checked iodometrically[19].

A stock solution of molar potassium chloride was prepared from a Merck's "pro analysi" salt.

Gelatin solution used was 0.1% and was prepared according to the details given by Meites[12]. Fresh solutions of gelatin were used every day. *Methanol* was dehydrated by the usual procedure.

Apparatus. A Fisher elecdropode (catalog No. 9-317) with a built in galvanometer and operating on 115 volts A.C. was used for recording the current potential characteristics. A dropping mercury electrode served as the cathode in conjunction with a reference S.C.E.

Determination of Cobalt as Selenite. For the amperometric determination of cobalt as selenite, an aliquot of the cobaltous chloride solution was taken in 0.1 M KCl as the supporting electrolyte containing 0.01% gelatin as the maximum suppressor. The overall concentration of methanol was 50% to overcome the solubility effects of the precipitates. For concentrations of cobalt lower than 2 millimolar, however, the methanol concentration was maintained above 70%. The connections and adjustments were now made and the solution deaerated with a slow stream of purified nitrogen. A potential of -1.5 volts vs. S.C.E. was applied to the dropping mercury electrode and the mean galvanometer deflection noted. Small portions of selenite were now added and the mixture again deaerated and

Table 1. *Amperometric Determination of Cobalt as Selenite*

No.	Strength of cobalt solution mM	Strength of selenite solution mM	Amount of cobalt Taken mg	Amount of cobalt Found mg	Error %
1	9.822	99.80	14.41	14.47	—
2	8.840	89.82	13.03	13.05	+ 0.15
3	7.858	79.84	11.58	11.62	+ 0.35
4	5.893	59.88	8.68	8.69	+ 0.12
5	4.911	49.90	7.24	7.24	—
6	3.929	39.92	5.79	5.79	—
7	2.947	29.94	4.34	4.33	— 0.23
8	1.964	19.96	2.89	2.90	+ 0.35
9	0.982	9.98	1.45	1.45	—
10	0.491	4.98	0.725	0.730	+ 0.69
11	0.246	2.50	0.363	0.365	+ 0.55
12	0.098	1.00	0.145	0.146	+ 0.70

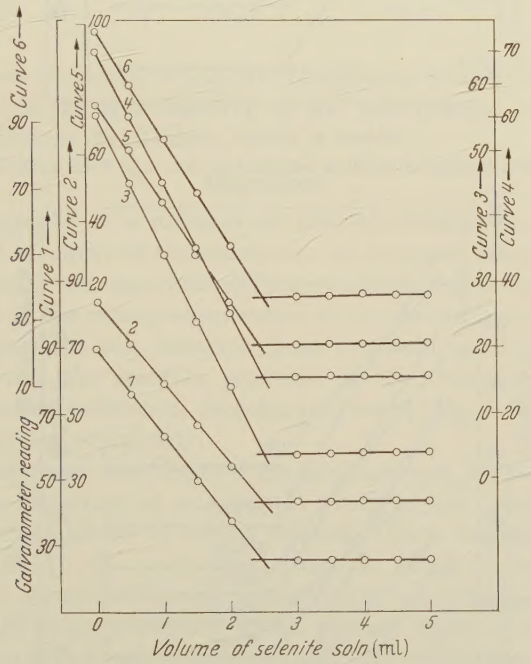


Fig. 1. Amperometric titration of cobalt as selenite. App. pot. — 1.5 V vs. S.C.E. in 0.1 M KCl soln.

thoroughly stirred by a rapid stream of pure nitrogen. After allowing the precipitate to settle for one minute the current was recorded. The process was repeated for 5 or 6 points before the equivalence point and for a similar number of points beyond it. The current values were corrected for volume error and plotted against the volume of the selenite added to get the end point. Amperometric titrations were performed for cobalt concentrations ranging from 0.1 millimolar to 10.0 millimolar. The results are returned in Table 1 and plotted in Figs. 1 and 2.

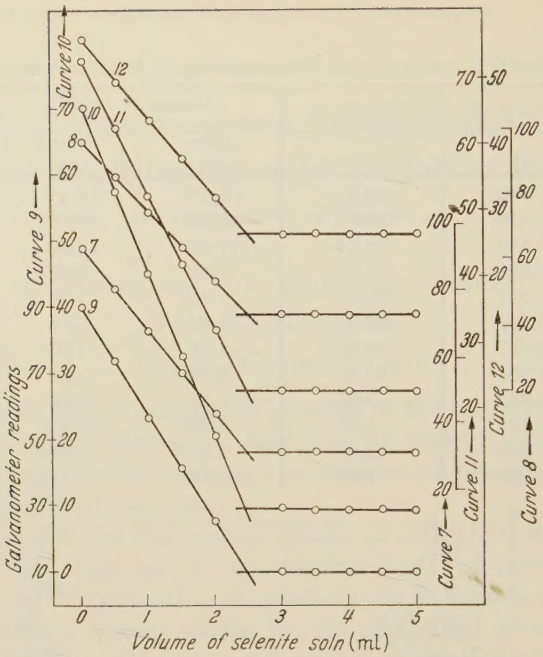


Fig. 2. Amperometric titration of cobalt as selenite. App. pot. —1.5 V vs. S.C.E. in 0.1 M KCl soln.

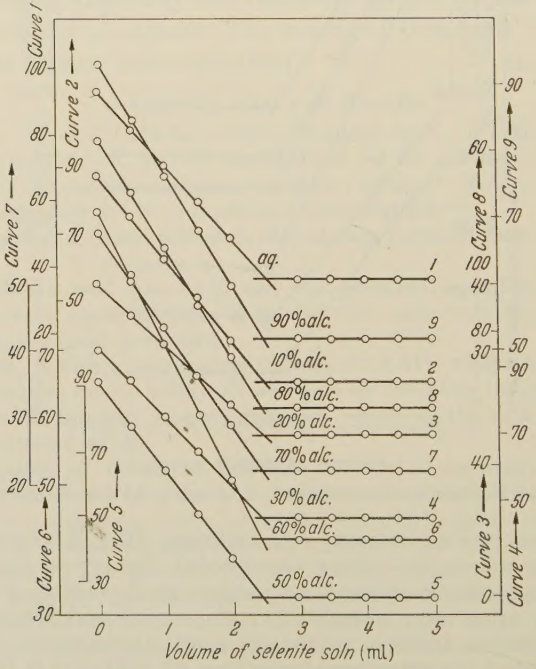


Fig. 3. Effect of methanol on the amperometric titration of cobalt as selenite. App. pot. —1.5 V vs. S.C.E. in 0.1 M KCl soln.

The maximum error observed was 0.75% over cobalt concentrations varying from 0.1 to 10.0 mM.

Table 2

Effect of Methanol Concentration on Amperometric Titration of Cobalt as Selenite

No.	Concentration of methanol %	Amount of cobalt		Error %
		Taken mg	Found mg	
1	nil	14.47	15.00	+ 3.7
2	10	14.47	14.87	+ 2.8
3	20	14.47	14.71	+ 1.7
4	30	14.47	14.56	+ 0.6
5	50	14.47	14.47	—
6	60	14.47	14.47	—
7	70	14.47	14.47	—
8	80	14.47	14.48	+ 0.1
9	90	14.47	14.47	—

Fig. 3 shows the effect of addition of different overall concentrations of methanol on the stoichiometry of the precipitation reaction. The results are given in Table 2.

Discussion

In polarography of a mixture of reducible substances, electrolysed at a potential at which all the substances are reduced, the total diffusion current is usually the sum of the diffusion currents due to each substance present alone at the same concentration in the given supporting electrolyte. The rule does not, however, hold invariably and instances are known in which the reaction products of one reduction react with another reducible substance, thereby preventing the reduction of the latter more or less completely.

Such interference was observed by LINGANE and NIEDRACH[11] in the amperometric titrations of selenium(IV) with copper, resulting in the incomplete precipitation of copper selenide. They observed the effect with tellurium(IV) also and stated that the effect of suppression of waves due to selenium(IV) and tellurium(IV) was encountered in the case of metals whose reduction waves precede those of selenium and tellurium. This factor had to be kept in mind in the choice of a suitable supporting electrolyte for the amperometric titration of cobalt as selenite.

The optimum conditions for the quantitative precipitation of cobalt selenite from aqueous solutions were found in the p_H range 6.5—8.5[2]. No acidic or alkaline supporting electrolyte could possibly be used, therefore, for these studies. Both cobalt[4,14,16,20], and selenium[18] give cathodic waves in $NH_4OH—NH_4Cl$, but in this medium, cobalt pentammino selenites are formed in preference to the normal selenites[13]. This

practically restricts the choice to a neutral, non complexing medium. In potassium chloride supporting medium cobalt[11] and selenium[11] both give reduction waves. The wave of cobalt in KCl is reportedly non-reversible[10], but the i_d vs. C relationship was found constant for cobalt concentrations up to 15 millimolar.

The diffusion current plateau for cobalt in KCl ends at about 1.8 volts vs. S.C.E., whereas the $E_{\frac{1}{2}}$ for selenium reported in the literature is -1.8 volts. At the applied potential at which the magnitude of the diffusion current is proportional to cobalt concentration, selenium(IV) is not reduced. The chosen applied potential for these amperometric titrations was -1.5 volts vs. S.C.E. According to expectations the current decreased as the titration proceeds and cobalt ions are removed as the insoluble cobalt selenite. Beyond the point of complete precipitation, the recorded current values approach the residual current due to supporting electrolytes at the e.m.f. applied.

Methanol has been used for suppressing the solubility of the cobalt selenite. A series of experiments were performed to find out the optimum concentration of methanol to be used. For concentrations of up to 2 millimolar 50% overall concentration of methanol was effective. For lower concentrations the percentage of alcohol had to be increased to over 70%.

Amperometric titrations were found feasible in the concentration range 0.1—10.0 millimolar cobalt and fairly accurate results within the limits of experimental error were obtained. These observations further support the results of gravititrimetric and conductometric studies undertaken earlier and agree well with the molar ratio of cobalt and selenium of 1:1, which conforms to the composition $CoSeO_3$ for the normal selenite of cobalt.

Summary

A new procedure for rapid amperometric titration of cobalt based on precipitation of cobalt as the normal selenite is described. Potassium chloride (0.1 M) containing 0.01% gelatin as the maximum suppressor has been used as the supporting electrolyte. The use of 50% overall concentration of methanol was found essential for these titrations. The concentration of alcohol necessary for cobalt concentrations below 2 millimolars was 70%. The titrations have been performed at an applied potential of -1.5 volts vs. S.C.E. Effect of methanol on the equivalence point of the titration has also been studied. The procedure described gives accurate results, which agree well with the formula $CoSeO_3$ for the normal selenite of cobalt.

Acknowledgements. Sincere thanks of the authors are due to Professor S. S. Joshi for keen interest and to Professor G. B. Singh, Head of the Chemistry Department for necessary facilities as also to the Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs for the award of a senior scholarship to one of us (V.D.A.).

References

[1] Anand, V. D.: Ph. D. Thesis, Banaras Hindu Univ. 1960. — [2] Anand, V. D., and G. S. Deshmukh: J. Sci. Ind. Res. **19** B, 103 (1960). — [3] Berzelius, J. J.: cf. Mellor's Comprehensive Treatise[15]. — [4] Brdička, R.: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **5**, 112 (1933). — [5] Deshmukh, G. S., V. D. Anand and A. Joseph: Z. analyt. Chem. **180**, 174 (1961) — [6] Deshmukh, G. S., V. D. Anand and A. Joseph: Bull. Chem. Soc. Japan. (in press). — [7] Deshmukh, G. S., V. D. Anand and A. K. Vishwanath: Ann. Chimica **50**, 439 (1960). — [8] Deshmukh, G. S., and O. P. Asthana: Banaras Hindu Univ. J. sci. Res. X (i), 41 (1960). — [9] Deshmukh, G. S., M. G. Bapat, E. Balakrishnan and M. C. Eshwar: Z. analyt. Chem. **170**, 381 (1959). — [10] Lingane, J. J., and H. Kerlinger: Ind. Engng. Chem., anal. Edit., **13**, 77 (1941). — [11] Lingane, J. J., and L. W. Niedrach: J. Amer. chem. Soc. **71**, 196 (1949). — [12] Meites, L.: Polarographic Techniques, p. 135. Intersci. Publ., New York 1955. — [13] Mellor, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. X, p. 885. Longmans Green, New York, 1930. — [14] Menzel, R. G., and M. L. Jackson: Analyt. Chemistry **23**, 1861 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 428 (1952). — [15] Nilson, L. F.: Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. X, p. 840. Longmans Green, New York 1930. — [16] Přibil, R., Z. Roubal and E. Svátek: Collect. czechoslov. chem. Commun. **18**, 43 (1943); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 362 (1953). — [17] Scott, W. W.: Standard Method of Chemical Analysis, 5th. edit., Vol. I, p. 341. Techn. Press. London 1956. — [18] Suchý, K., and L. Schwaer: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **7**, 25 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **107**, 133 (1936). — [19] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 310. Longmans Green, New York 1955. — [20] Voríšková, M.: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **11**, 580 (1939). — [21] Wenger, P.-E., C. Cimerman and A. Corbaz: Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 314 (1938).

V. D. Anand, Lecturer in Analytical Chemistry,
Indian Institute of Technology, Agricultural Gardens, Kanpur (India)

Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Indirekte derivatographische Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium aus einer Einwaage

Von

L. Erdey, F. Paulik, G. Svehla und **G. Liptay**

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 25. Februar 1961)

Die Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium nebeneinander läßt sich mit den bisher bekannten analytischen Methoden nur ziemlich umständlich ausführen. Außer der bewährten Extraktionsmethode von Szebellédy mit Äthanol-Isobutanol[9] sind noch weitere Verfahren bekannt[4,6–8,10,11], bei denen immer ein Ion von den anderen, auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Salze in gewissen Lösungsmitteln,

getrennt wird. Diese Trennungen sind umständlich, deshalb versuchten wir ein derivatographisches Verfahren[5] zu entwickeln, das die Trennungen überflüssig macht.

Aus essigsaurer Lösung scheiden sich die Oxalate von Calcium, Strontium und Barium ab, die Salze der ersten beiden enthalten je 1 Mol, das Bariumoxalat enthält $^1/_2$ Mol Kristallwasser. Erfahrungsgemäß[1,2] sind sowohl der gefällte Niederschlag, als auch die Thermolyseprodukte (Oxalat-Anhydrid, Carbonat) von stöchiometrischer Zusammensetzung. Auf Grund dieser Beobachtungen besteht das Prinzip unserer Methode in folgendem: Die drei Ionen werden in Oxalatform gefällt und die Oxalate derivatographisch untersucht. Die Menge der einzelnen Salze wird aus den Mengen des entweichenden Kristallwassers, Kohlenmonoxyds und Kohlendioxyds, weiterhin aus dem Gesamtgewicht der Oxalate auf indirekte Weise ermittelt.

Arbeitsvorschrift

Die Untersuchungslösung wird soweit verdünnt, daß 100 ml der Lösung insgesamt 1—2 mg-Atomgewichte der 3 Ionen enthalten. Die gegen Methylorange neutralisierte Lösung wird je 100 ml mit 3 ml n Essigsäure versetzt, dann erhitzt man die Lösung zum Sieden und fügt tropfenweise 2,5%ige Natriumoxalatlösung im Überschuß zu. Ammoniumsalze dürfen nicht zugegen sein, da sie die quantitative Abscheidung des Bariumoxalats verhindern. Nach dem Stehen über Nacht wird der Niederschlag in einen Glasfiltertiegel G 4 filtriert und zuerst mit kaltem Wasser, danach mit 15 ml Alkohol gewaschen. Anschließend trocknet man, indem man Luft durch den Tiegel saugt[11], erreicht dabei aber keine Gewichtskonstanz. Die in Tab. 1 dargestellten Gemische, die in verschiedenen Mengen die drei Ionen enthalten, wurden alle auf angegebene Weise erzeugt.

Im allgemeinen stellen wir auf diese Art etwa 1 g Niederschlag her, um genügende Mengen zu parallelen derivatographischen Untersuchungen zur Verfügung zu haben. Die Einwaagen zu diesen Messungen betragen 0,2—0,5 g.

Die derivatographische Methode und die erforderliche Einrichtung sind in einer früheren Mitteilung[5] beschrieben. Der Apparat registriert automatisch als Funktion der Zeit die Temperatur (T), die Gewichtsänderung (TG), die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung (DTG) und die Enthalpieänderung (DTA) der Substanz. In Abb. 1 sind die Kurven als Funktion der Temperatur dargestellt, um eine bessere Übersicht zu erhalten. Die Aufheizungsgeschwindigkeit des Ofens betrug 10° C/min.

Diskussion

Abb. 1 zeigt den Verlauf der thermischen Zersetzung eines Niederschlages der 1 Mol Ca, 1 Mol Sr und 0,5 Mol Ba enthält (Tab. 1, Niederschlag 7). Der zwischen 20° und 100° C liegende Teil der Thermolysekurve zeigt, daß der Niederschlag noch nicht vollständig trocken war, er enthielt noch mechanisch gebundenes Wasser (DTG: 60° C). Zwischen 100° und 260° C entweicht das Kristallwasser des Niederschlages. Bei früheren Untersuchungen wurde festgestellt, daß das Kristallwasser der Salze in der Reihenfolge Barium, Strontium und Calcium entweicht und daß sich die Zersetzungstemperaturen der einzelnen Salze um je etwa

20° C voneinander unterscheiden[2]. Beim Erhitzen der hier angewandten Gemische zeigt aber nur das Bariumoxalathydrat eine besondere Zersetzungstemperatur (DTG: 140° C), die Zersetzungen der beiden anderen Oxalate überdeckten sich vollständig (DTG: 210° C). Die wasserfreien Oxalate sind zwischen 260° und 360° C praktisch gewichtsbeständig; ihre thermische Zersetzung vollzieht sich zwischen 360° und 500° C. Beim Erhitzen der Einzelsalze zerfallen die Verbindungen in der Reihenfolge Calcium-, Strontium-, Bariumoxalat mit Temperaturdifferenzen von 30—40° C. Unter den jetzt eingehaltenen Versuchsumständen überdecken sich die Vorgänge jedoch vollständig, auf der DTG-Kurve erscheint bei 450° C ein großes einheitliches Maximum. Obwohl die Zersetzung der Oxalate ein endothermer Vorgang ist, schlägt die DTA-Kurve zwischen 360—500° C trotzdem in die exotherme Richtung aus. Dies wird durch das Verbrennen des Kohlenmonoxyds im Inneren bzw. an der Oberfläche der Probe verursacht. Die DTA-Kurve kommt in diesem Bereich als Resultierende der beiden thermischen Effekte zustande, was auch durch das bei 450° C an der Spitze der DTA-Kurve beobachtbare kleine Minimum bewiesen wird. Dieses entspricht dem endothermischen Effekt. Die Carbonate der drei Erdalkalimetalle sind im Bereich 500—600° C vollständig gewichtsbeständig, erst über 600° C beginnt die thermische Dissoziation des Calciumcarbonats, die bei 750° C mit maximaler Geschwindigkeit verläuft. Unmittelbar nach vollendeter Zersetzung des Calciumcarbonats bei 830° C beginnt die Zersetzung des Strontiumcarbonats, die aber erst bei 1100° C vollständig wird. Das endothermische Maximum der DTA-Kurve entspricht dem Zerfall des Calciumcarbonats, das von 860° C der Umkristallisation des Strontiumcarbonats. Wie am Derivatogramm zu sehen ist, spielen sich die verschiedenen Zersetzungsvorgänge des gemeinsam gefällten Oxalatniederschlages voneinander vollständig abgesondert ab, weshalb sich

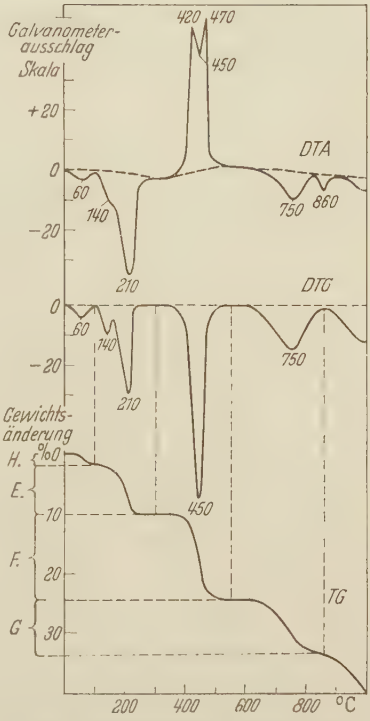


Abb. 1. Thermolysekurven eines Niederschlages mit 1 Mol Ca, 1 Mol Sr und 0,5 Mol Ba

die Mengen der bei dem Erhitzen des Niederschlages entweichenden Stoffe [Kristallwasser (E), Kohlenmonoxyd (F) und Kohlendioxyd (G)], weiterhin die Größe der Einwaage (I) bzw. das Gewicht der anhaftenden Feuchtigkeit (H), daraus $I - H = D$ an der TG-Kurve des Derivatogrammes ablesen lassen.

Von diesen vier gemessenen Daten sind zur Berechnung der drei Unbekannten (C = Calcium, S = Strontium, B = Barium) nur drei notwendig, weshalb die Errechnung der Ergebnisse auf vier verschiedene

Tabelle 1

		Einwaage	Gefunden	Fehler	
		mg	mg	mg	%
	Ca	26,6	26,0	−0,6	− 2,3
1	Sr	58,4	60,2	+1,8	+ 3,1
	Ba	8,0	7,2	−0,8	−10,0
	Ca	52,2	51,9	−0,3	− 0,6
2	Sr	171,8	172,1	+0,3	+ 0,2
	Ba	23,7	24,5	+0,8	+ 3,4
	Ca	133,3	133,8	+0,5	+ 0,4
3	Sr	77,9	79,0	+1,1	+ 1,4
	Ba	20,0	17,5	−2,5	−12,5
	Ca	236,8	236,6	−0,2	− 0,1
4	Sr	117,2	117,5	+0,3	+ 0,3
	Ba	99,1	96,2	−2,9	− 2,9
	Ca	108,2	108,4	+0,2	+ 0,2
5	Sr	113,7	118,3	+4,6	+ 2,2
	Ba	183,4	179,0	−4,4	− 2,4
	Ca	117,1	117,0	−0,1	− 0,1
6	Sr	105,7	107,0	+1,3	+ 1,2
	Ba	199,7	199,0	−0,7	− 0,4
	Ca	19,5	19,4	−0,1	− 0,5
7	Sr	45,1	45,9	+0,8	+ 1,8
	Ba	36,6	35,9	−0,7	− 1,9

Arten erfolgen kann, je nachdem welche der vier Größen (D, E, F, G) außer Acht gelassen wird. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die vier Rechnungsmethoden durchaus nicht gleiche Ergebnisse liefern. Die verhältnismäßig richtigsten Resultate erhält man, wenn man bei den Berechnungen die Menge des Kohlenmonoxyds außer Acht läßt. In diesem Fall ergeben sich folgende Gleichungen (Alle Gewichte in Milligrammen):

$$C = 0{,}9107\, G$$
$$S = +\,8{,}286\, E - 0{,}3183\, D - 2{,}335\, G$$
$$B = 0{,}9979\, D - 10{,}73\, E + 1{,}078\, G.$$

Die auf diese Weise berechneten Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Wir wiesen schon früher darauf hin[3], daß der methodische Fehler bei den direkten analytischen Verfahren allein durch die Genauigkeit der Teilbestimmungen bestimmt wird, während er sich bei den indirekten Verfahren teilweise aus den stöchiometrischen Verhältnissen der zur Grundlage der Bestimmung dienenden Methode ergibt; dieser Fehler läßt sich durch Erhöhung der Genauigkeit der Teilbestimmungen nicht beeinflussen. Die hier besprochene Methode ist ein typisches indirektes Verfahren.

Man kann den methodischen Fehler der Bestimmung auf Grund folgender Überlegungen berechnen, wobei als Beispiel der Fall in Betracht gezogen sei, daß die *C*-, *S*- und *B*-Mengen wie oben auf Grund der Werte *D*, *E* und *G* ermittelt worden sind. Es lassen sich dann folgende stöchiometrische Stoffbilanzgleichungen anschreiben:

$$\frac{CaC_2O_4 \cdot H_2O}{Ca} C + \frac{SrC_2O_4 \cdot H_2O}{Sr} S + \frac{BaC_2O_4 \cdot {}^1/_2 H_2O}{Ba} B = D$$

$$\frac{H_2O}{Ca} C + \frac{H_2O}{Sr} S + \frac{{}^1/_2 H_2O}{Ba} B = E$$

$$\frac{CO_2}{Ca} C = G.$$

Setzt man in die Gleichungen die stöchiometrischen Faktoren ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} 3{,}65\, C + 2{,}21\, S + 1{,}71\, B &= D \\ 0{,}45\, C + 0{,}21\, S + 0{,}06\, B &= E \\ 1{,}10\, C &= G. \end{aligned} \tag{1}$$

Löst man nach *C*, *S* und *B* auf, so erhält man:

$$\begin{aligned} C &= 0{,}91\, G \\ S &= +\,8{,}28\, E - 0{,}32\, D - 2{,}34\, G \\ B &= 1{,}00\, D - 10{,}7\, E + 1{,}08\, G. \end{aligned}$$

Nun berechnet man aus den Fehlern der einzelnen Messungen (dD, dE und dG) die Fehler der Ergebnisse (dC, dS und dB). Auf Grund der Totaldifferentiale (alle Vorzeichen auf + ändernd) ergibt sich[9]

$$\begin{aligned} dC &= 0{,}91\, dG \\ dS &= 0{,}32\, dD + 8{,}28\, dE + 2{,}34\, dG \\ dB &= 1{,}00\, dD + 10{,}7\, dE + 1{,}08\, dG. \end{aligned}$$

Um relative Werte zu erhalten, sind die Gleichungen umzuordnen:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{C} &= \frac{0{,}91\, G}{C} \cdot \frac{dG}{G} \\ \frac{dS}{S} &= \frac{0{,}32\, D}{S} \cdot \frac{dD}{D} + \frac{8{,}28\, E}{S} \cdot \frac{dE}{E} + \frac{23{,}4\, G}{S} \cdot \frac{dG}{G} \\ \frac{dB}{B} &= \frac{1{,}00\, D}{B} \cdot \frac{dD}{D} + \frac{10{,}7\, E}{B} \cdot \frac{dE}{E} + \frac{1{,}08\, G}{B} \cdot \frac{dG}{G}. \end{aligned} \tag{2}$$

Damit man vergleichbare Werte erzielt, soll von jedem Bestandteil eine einheitliche Menge angenommen werden, d. h. $C = S = B = 1$. In diesem Fall nehmen die Gl. (1) folgende einfache Form an:

$$D = 7{,}57; \quad E = 0{,}72; \quad G = 1{,}10.$$

Man nehme weiterhin an, daß alle vier gemessenen Größen mit 0,1% Genauigkeit bestimmt worden sind:

$$\frac{dD}{D} = \frac{dE}{E} = \frac{dG}{G} = 0{,}1\%.$$

Substituiert man diese Werte in die Gl. (2), so ergeben sich die Fehler der Bestimmungen für die einzelnen Bestandteile folgendermaßen:

$$\frac{dC}{C} = 0{,}1\%; \quad \frac{dS}{S} = 1{,}1\%; \quad \frac{dB}{B} = 1{,}6\%.$$

Auf ähnliche Weise wurden auch die Fehler der Methode für die Fälle berechnet, wo anstatt des Gewichtes des Kohlenmonoxyds die Gewichte des Kohlendioxyds oder des Kristallwassers außer Acht gelassen worden sind. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt.

Tabelle 2

Bei der Berechnung außer Acht gelassen	$\frac{dC}{C}$ %	$\frac{dS}{S}$ %	$\frac{dB}{B}$ %	Totalfehler %
CO (F)	0,1	1,1	1,6	2,8
Gewicht des Niederschlages (D)	0,1	1,3	2,3	3,7
CO_2 (G)	1,9	5,3	2,3	9,5
H_2O (E)	0,1	4,3	5,8	10,2

Man erkennt, daß die sich aus den stöchiometrischen Verhältnissen der indirekten analytischen Methoden ergebenden Faktoren in mit Größenordnung höherem Maß den Fehler der Methode beeinflussen, als die Fehler der einzelnen Teilbestimmungen. Läßt man z. B. die Menge des Kohlenmonoxyds außer Acht, so ist der Fehler der Strontium- und Bariumbestimmung 11- bzw. 16mal so hoch als der der Calciumbestimmung (0,1%). Berechnet man die Menge des Calciums unmittelbar aus dem Gewicht des entweichenden Kohlendioxyds, d. h. unternimmt man bezüglich Calcium eine direkte Bestimmung, so beträgt der Fehler nur 0,1%, während er sich auf 1,9% erhöht, wenn die Calciummenge aus den Daten D, E, F errechnet wird. Besitzt man einen elektrischen Ofen, mit dem man auch Strontiumcarbonat vollständig zersetzen (1150°C) und daher auch Strontium direkt bestimmen kann, so gestaltet sich die ganze Analyse wesentlich genauer. Die Daten der Tab. 2 bestätigen auch die Erfahrung, daß die genauesten Ergebnisse durch Außerachtlassen der Kohlenmonoxydmenge zu erhalten sind. Dies ist auf die stöchiometrischen Verhältnisse und nicht etwa darauf zurückzuführen, daß die Kohlenmonoxydmenge nicht genügend genau zu bestimmen wäre oder

die Zersetzung der Oxalate im Inneren der Substanz nicht eindeutig erfolge oder sich gegebenenfalls Kohle ausscheide, wie dies anfänglich von uns angenommen wurde.

Zusammenfassung

Durch die derivatographische Methode lassen sich Calcium, Strontium und Barium aus einer Einwaage ohne Trennung bestimmen. Die Ionen sind als Oxalathydrate zu fällen. Im Derivatograph bestimmt man die Mengen des beim Erhitzen des Niederschlages entweichenden Kristallwassers und Kohlendioxyds. Aus diesen Daten und der Einwaage lassen sich die Mengen der einzelnen Ionen errechnen. Es wird nachgewiesen, daß der methodische Fehler der Analyse wie bei den indirekten analytischen Methoden im allgemeinen in erster Linie von den stöchiometrischen Verhältnissen und nur im geringen Maß von den Genauigkeiten der Teilbestimmungen abhängig ist.

Literatur

[1] Duval, C.: Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1953. — [2] Erdey, L., u. F. Paulik: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 27 (1955). — [3] Erdey, L., u. G. Svehla: diese Z. **176**, 8 (1960). — [4] Gooch, F. A., u. M. A. Sodermann: Amer. J. Sci. 4, **46**, 538 (1918). — [5] Paulik, F., J. Paulik u. L. Erdey: diese Z. **160**, 243 (1958). — [6] Shomeyer, F., H. Rose, P. Fresenius u. E. P. Treadwell: Lehrbuch der analyt. Chemie II. — [7] Skrabal, A., u. L. Neustadtl: diese Z. **44**, 742 (1905). — [8] Szebellédy, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **35**, 59, 63, 77, 100 (1929); vgl. diese Z. **82**, 186 (1930); **95**, 179 (1933). — [9] Szebellédy, L.: diese Z. **70**, 39 (1927); **78**, 198 (1929). — [10] Willard, H. H., u. E. W. Goodspread: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 414 (1936). — [11] Winkler, L. W.: Z. angew. Chem. **30**, 302 (1917).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest XI., Gellért-tér 4 (Ungarn)

Lehrstuhl für analytische Chemie an der Karlsuniversität, Prag, Tschechoslowakei

Analytische Studie der Reaktion von einwertigem Silber mit Hydrochinon

Von

Antonín Berka, Miloň Tichý und Jaroslav Zýka

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 2. März 1961)

Das Hydrochinon, das in den letzten Jahren systematisch als beständiges volumetrisches Reagens untersucht wurde*, reduziert eine Reihe von anorganischen Systemen von ihrer höheren Valenzstufe zur niedrigeren, in einigen Fällen (z. B. bei den Au^{III}-Salzen) bis zum Metall[20].

* Die Literatur über Hydrochinontitrationen ist in der Mitteilung: M. Pavlíková u. J. Zýka, diese Z. **172**, 321 (1960) angeführt.

Die Reduktion zu Metall verläuft auch bei Silbersalzen. Bei der Untersuchung dieser Reaktion haben wir gefunden, daß ihr Verlauf stark von einer Reihe von Faktoren abhängig ist, z. B. von der Alkalität, der Dauer der gegenseitigen Einwirkung der beiden reagierenden Systeme usw. Diese Faktoren beeinflussen auch das Molverhältnis, in dem beide Stoffe reagieren.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Bedingungen festgestellt, unter denen diese Reaktionen analytisch zur volumetrischen Bestimmung von Silber, Hydrochinon bzw. Chinon verwendet werden können und haben zugleich den Verlauf der einzelnen Reaktionen zu erklären versucht.

Experimenteller Teil

Lösungen, Reagentien und Apparatur

Silbernitrat. Zu den grundlegenden Experimenten wurde eine 0,1 n $AgNO_3$-Lösung verwendet, die aus dem Präparat p. a. Safina bereitet wurde. Ihr Wirkungswert wurde durch Titration mit einer Lösung von Natriumchlorid, p. a. Merck, festgestellt.

Hydrochinonlösung. 1,011 g resublimiertes Hydrochinon p.a. Lachema wurden in 1000 ml dest. Wasser gelöst. Diese Lösung ist auch in einem Gefäß aus dunklem Glas nur kurze Zeit haltbar und wird daher am besten jeweils frisch bereitet. Für laufende analytische Zwecke werden die Lösungen mit etwa 1% Schwefelsäure angesäuert. Diese Lösungen sind beständig und ihr Faktor wird mittels $K_2Cr_2O_7$ bestimmt[13,20].

Ungefähr 0,01 m Chinonlösungen wurden aus dem rekristallisierten Präparat p.a. Merck bereitet, ihr Titer wurde nach der Methode von Rzymkovski[16] durch Titration mit 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Lösung kontrolliert.

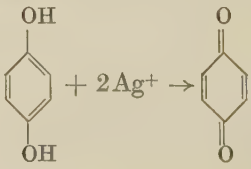
Apparatur. Die potentiometrischen Messungen und Titrationen wurden mit dem Elektronenröhrenvoltmeter „Acidimetr AK" der Fa. Kovodružba, Praha durchgeführt. Als Indicatorelektrode diente ein Stückchen glänzendes Platinblech, im Falle der Rücktitration der Silberionen mit Jodid wurde eine Silberelektrode verwendet. Als Vergleichselektroden benutzten wir eine gesättigte Kalomelelektrode oder eine Quecksilber(I)-sulfatelektrode. Das Durchmischen der Flüssigkeit erfolgte mit einem elektromagnetischen Rührwerk.

Übersicht über die Ergebnisse

Reaktion der Silbersalze mit Hydrochinon

Die bekannte Reduktion der Silber(I)-salze mit Hydrochinon wurde bisher nur in einem einzigen Fall analytisch verwendet, und zwar bei der gravimetrischen Bestimmung von Silber mit einem Überschuß des Reagenses[14]. Es war aber vorauszusehen, daß diese Reaktion, die in ammoniakalischem Medium verläuft, auch bei der volumetrischen Bestimmung verwendbar sein würde.

Dazu mußte geprüft werden, unter welchen Bedingungen die Reaktion quantitativ unter Chinonbildung nach der Gl.(1) verläuft:



$$+ 2Ag + 2H^+. \qquad (1)$$

Die Prüfung erfolgte durch potentiometrische Titration. Es zeigte sich, daß die Ammoniakmenge den Verlauf der Titration beeinflußt, deren Geschwindigkeit bei zu kleinen Mengen Ammoniak sowie auch bei einem Überschuß an Ammoniak verlangsamt wird. Am günstigsten ist es, solche Ammoniakmengen zuzugegeben, daß der Potentialwert vor Anfang der Titration 250—260 mV (SCE) beträgt. Die Reaktion verläuft dann verhältnismäßig rasch, nur in der Nähe des Äquivalenzpunktes muß bis zur Stabilisation des Potentials einige Zeit gewartet werden. Die Reaktion kann zu analytischen Zwecken mit den in Tab. 1 angegebenen Fehlern verwendet werden.

Tabelle 1. *Direkte Titration von einwertigem Silber mit Hydrochinonmaßlösung*

mg Ag		Abweichung %	mg Ag		Abweichung %
gegeben	gefunden		gegeben	gefunden	
5,41	5,47	+1,30	16,22	16,30	+0,50
	5,34	−1,55		16,31	+0,55
10,81	10,87	+0,60	16,14	15,98	−1,10
	11,01	+2,00	21,56	21,25	−1,50
	10,87	+0,60	21,62	21,93	+1,50
10,78	10,83	+0,50		21,56	−0,30
	10,83	+0,50	26,92	26,38	−2,40

Arbeitsvorschrift. Zu einer 5—20 mg Silberionen enthaltenden Lösung wird soviel Ammoniak zugegeben, daß das Potential den Wert von 250—260 mV (SCE) erreicht (d.h. etwa 25 ml 0,1%iges Ammoniak). Die Lösung wird mit Wasser auf etwa 80 ml verdünnt und mit 0,01 n Hydrochinonlösung titriert. Das Titrationsreagens wird, besonders in der Nähe des Äquivalenzpunktes, in Anteilen von 0,1 ml zugegeben und nach jeder Zugabe wird unter starkem Rühren 3—4 min gewartet. Während der Titration wird ein hellbrauner Niederschlag gebildet, dessen Farbe mit der Zeit tiefer wird. (Nach von uns durchgeführten gravimetrischen, sowie volumetrischen Analysen handelt es sich bei dem Niederschlag um rein kolloides Silber.) Das Inflexionspotential liegt in der Nähe von 60 mV (SCE). 1 ml 0,01 n Hydrochinonlösung entspricht 1,079 mg Ag^+.

Bei der beschriebenen Titration werden die Resultate nach unseren Beobachtungen durch die Alkalität der Lösungen beeinflußt. Bei Erhöhung der Alkalität vermindert sich der Reagensverbrauch. Man muß daraus schließen, daß in diesem Falle das Hydrochinon durch die Silber(I)-ionen zu einer höheren Oxydationsstufe als Chinon oxydiert wird. Um dies sicherzustellen, haben wir die Titration von Silbersalzen bei stetig steigender Konzentration an Alkalihydroxyd (NaOH) durchgeführt, wobei die NH_4OH-Konzentration so niedrig gehalten wurde, daß gerade nur die Bildung des Silberamminkomplexes im ganzen Bereich der untersuchten Alkalität sichergestellt war. Für 2,00 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung in einem Gesamtvolumen von 80 ml, wurden 4 ml 1%iges Ammoniak zugegeben. Diese Menge reichte hin, um das Silber bei der Höchstkonzentration von 10% NaOH in Lösung zu halten.

Die Versuche zeigten, daß mit steigender Alkalität der Verbrauch an Hydrochinon immer kleiner wird, bis schließlich in den Lösungen von der höchsten Alkalität (etwa 10% NaOH) durch direkte Titration ein Verbrauch gefunden wird, der einer Reaktion von mehr als 6 Mol Silberionen mit 1 Mol Hydrochinon entspricht. Die Resultate sind aber stark von der Titrationsgeschwindigkeit abhängig. Aus der Streuung

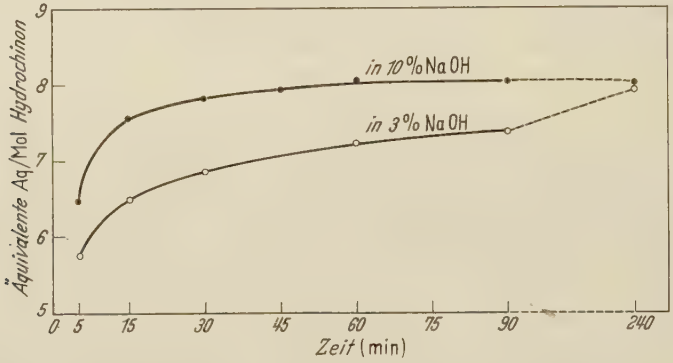


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Oxydation in 3%iger und in 10%iger Natronlauge

der Resultate konnte geschlossen werden, daß außer der schnellen Oxydation von Hydrochinon zu Chinon (Gl. 1) noch eine weitere langsamere Reaktion verläuft, deren Endstufe bei der direkten Titration nicht erreicht wird.

In den nachfolgenden Versuchen ließen wir also auf eine bekannte Menge Hydrochinon einen Überschuß an $AgNO_3$ einwirken, dessen nichtreagierte Menge dann durch potentiometrische Titration mit einer KJ-Lösung bestimmt wurde. Dabei verfolgten wir wieder den Einfluß der Alkalität und der Dauer der Einwirkung von Ag^+ auf den Reaktionsverlauf.

Wir sind dabei folgendermaßen vorgegangen: Zu 10,00 ml einer 0,1 n $AgNO_3$-Lösung wurden 3—3,5 ml 10%ige NH_4OH-Lösung und 6—30 ml 30%ige Natronlauge zugegeben. Nach dem Verdünnen mit dest. Wasser auf etwa 55 ml wurde mit 5,00 ml 0,01 m Hydrochinonlösung versetzt. Die Lösung, die 3—15% NaOH enthielt, wurde eine bestimmte Zeit in inerter Stickstoffatmosphäre belassen. Nach dieser Zeit wurde die Lösung mit Schwefelsäure (1:1) angesäuert, das reduzierte Silber abfiltriert, und das Filtrat potentiometrisch mit 0,1 n KJ-Lösung titriert. Die Potentialwerte mußten binnen 10 sec nach Stabilisation des Potentials abgelesen werden, da das Potential infolge der Adsorption von Jodionen an dem Niederschlag nach Erreichen der Äquivalenz bald absinkt.

Die Versuche zeigten, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Hydrochinon durch einen Überschuß an Ag^+ mit steigender Alkalität wächst. In Abb. 1 ist als Beispiel der zeitliche Verlauf der Oxydation im Medium von 3% und von 10% NaOH graphisch dargestellt.

Im ganzen verfolgten Bereich von 3—10% NaOH verläuft bei genügend langer Einwirkung eine Reaktion, die durch das Molverhältnis Ag^+ : Hydrochinon = 8 : 1 ausgedrückt ist. Aus Tab. 2 geht hervor, daß die durchgeführten indirekten Titrationen genau genug sind, um sie zur Bestimmung von Hydrochinon verwenden zu können. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ entspricht 1.38 mg Hydrochinon. Man arbeitet am besten in 10%iger Natronlauge, die Oxydation ist hier schon nach 75 min beendet. In stärker alkalischem Medium sind die Resultate weniger genau, da die Rücktitration infolge der übermäßigen Menge an Neutralsalzen schwierig wird.

Tabelle 2
Bestimmung von Hydrochinon im Medium von 10% NaOH

mg Hydrochinon		Abweichung
gegeben	gefunden	%
1,38	1,44	+4,32
	1,48	+7,24
2,67	2,72	+1,85
	2,73	+2,22
	2,68	+0,37
4,17	4,13	−0,96
	4,28	+2,64
	4,11	−1,44
6,46	6,29	−2,72
	6,60	+1,84
	6,40	−0,86
8,21	8,18	−0,36
	8,24	+0,36
	8,22	+0,12
9,41	9,52	+1,17
	9,38	−0,32
	9,27	−1,48
11,07	10,76	−2,79
	10,67	−3,60

Zur Aufklärung des Reaktionverlaufes bei dem Molverhältnis 1 Hydrochinon : 8 Ag^+ stellten wir weitere Versuche an.

Wie schon auf S. 336 angegeben wurde, deutet der Reaktionsablauf darauf hin, daß das Hydrochinon auch im stark alkalischen Medium zunächst zu Chinon oxydiert wird, wobei 2 Mole Ag^+ verbraucht werden. Um dies sicherzustellen, untersuchten wir den Verlauf der Chinonoxydation unter denselben Bedingungen wie die Oxydation von Hydrochinon. Wir fanden in voller Übereinstimmung mit der Annahme, daß Chinon durch einen Ag^+-Überschuß im Verhältnis 1 Mol Chinon : 6 Molen Ag^+ oxydiert wird. Auch der Einfluß der Alkalität auf die Geschwindigkeit der Chinonoxydation ist derselbe wie bei der Hydrochinonoxydation, das gleiche gilt für die Zeit, die zur quantitativen Beendigung der Reaktion notwendig ist.

Wie aus Tab. 3 zu sehen ist, sind die Resultate so genau, daß diese Methode zur Bestimmung von Chinon in Mengen von 2—15 mg angewandt werden kann. Es wird in derselben Weise vorgegangen wie bei der Bestimmung von Hydrochinon.

Was den näheren Verlauf der Oxydation von Hydrochinon bzw. Chinon in alkalischem Medium betrifft, kann nach den Angaben der Literatur ohne Rücksicht auf das Oxydationsmittel grundsätzlich zweierlei Verlauf angenommen werden. Der eine Reaktionsverlauf besteht darin, daß der Benzolkern gespalten wird, wobei Oxalsäure, Maleinsäure

bzw. Ameisensäure und CO_2 gebildet werden[11,12]. Nach der zweiten Annahme sind die Endprodukte der Oxydation Huminsäuren[1,3–8,10,17,21,22], die durch Polymerisation von Hydroxychinon als Zwischenstufe der Oxydation entstehen[4,6,7,8,10,21].

Um die erste Annahme zu prüfen, versuchten wir die etwa entstandenen Oxydationsprodukte chromatographisch zu identifizieren. Dazu führten wir die Oxydation des Hydrochinons in der bereits beschriebenen

Tabelle 3. *Bestimmung von Chinon im Medium von 10 % NaOH*

mg Chinon		Abweichung %	mg Chinon		Abweichung %
gegeben	gefunden		gegeben	gefunden	
1,72	1,66	−3,42	8,60	8,63	+0,33
	1,68	−2,28	10,22	10,21	−0,10
	1,68	−2,28		10,11	−0,98
4,30	4,26	−0,92		10,21	−0,10
	4,39	+2,07	14,33	14,40	+0,47
	4,40	+2,30		14,46	+0,87
8,60	8,57	−0,33		14,36	+0,20

Weise, d. h. durch 75 min lange Einwirkung von überschüssigem Ag^+ in 10%igem NaOH-Lösung durch. Der Niederschlag wurde durch Zentrifugieren entfernt, die verbliebene klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) angesäuert. Zur Trennung und Entwicklung verwendeten wir eine bekannte Methode für die chromatographische Trennung von Carbonsäuren[9].

Etwa 100 μl der angesäuerten Flüssigkeit wurden auf Whatman-Papier No. 4 aufgetragen und mit dem System n-Butanol-Ameisensäure-Wasser (10:2:5) absteigend chromatographiert. Das Chromatogramm wurde mit einer Lösung von 0,05% Bromphenolblau in Äthanol besprüht, wobei die Carbonsäuren als gelbe Flecken auf violettem Grund sichtbar werden. Zugleich mit der Probe wurden unter denselben Bedingungen Standardlösungen von Stoffen chromatographiert, von denen angenommen wurde, daß sie bei der Reaktion entstehen könnten oder die bei der eigentlichen Reaktion verwendet wurden (HNO_3, H_2SO_4, CO_3^{2-}, Oxalsäure und Maleinsäure).

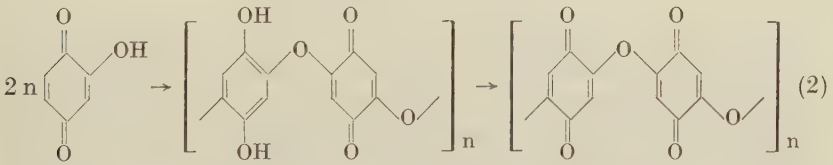
Auf dem Chromatogramm wurden nur Flecken identifiziert, die Schwefelsäure und kleinen Carbonatmengen entsprachen, dagegen konnten Dicarbonsäuren als Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen werden. Es konnte auch nicht entschieden werden, ob das nachgewiesene CO_2 bzw. die Carbonate Produkte der Spaltung des Benzolkerns waren oder ob es sich um eine Carbonatmenge handelte, die schon in dem verwendeten Ätznatron vorhanden war. Deshalb führten wir eine quantitative Bestimmung von CO_2 in den Reaktionsgemisch durch.

Die zu untersuchende Flüssigkeit, in der die Oxydationsreaktion abgelaufen war, kam in einen Kolben mit Hahntrichter, aus dem Schwefelsäure zugeführt wurde. Gleichzeitig wurde durch ein Capillarrohr ein Sauerstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Die entweichenden Gase (CO_2, O_2) passierten zunächst ein Trockenrohr und dann ein Absorptionsrohr für CO_2, dessen Gewichtszunahme festgestellt wurde.

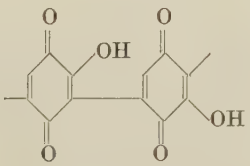
Aus dem Vergleich mit einem Blindversuch war zu ersehen, daß die CO_2-Menge nur dem Gehalt in den verwendeten Reagentien entspricht, also nicht bei der Oxydation von Hydrochinon entsteht. Der Unterschied im Gehalt an CO_2 zwischen dem Blindversuch und der Probe bewegte sich um 0,3%.

Die zweite Ansicht, daß Huminsäuren als Endprodukte der Hydrochinonoxydation entstehen, ist bereits von einer Reihe von Autoren vertreten worden (siehe S. 340). Beim Studium der Beständigkeit von Hydrochinonmaßlösungen in alkalischem Medium haben wir früher ein Produkt isoliert, das auf Grund der Elementaranalyse gut den Formeln entsprach, die für Huminsäuren angegeben werden[15].

Über den Mechanismus der Oxydation von Hydrochinon in alkalischem Medium unter Bildung von Huminsäuren gibt es im Grunde zwei Annahmen. Als erstes Oxydationsprodukt wird immer das Chinon angesehen, aus dem durch Disproportionation Hydroxychinon und Hydrochinon entstehen, wobei das Hydrochinon durch weiteres Reagens von neuem oxydiert wird. Zur Oxydation von 1 Mol Hydrochinon zu Hydroxychinon sind also 4 Äquivalente Ag notwendig[2,18]. Weitere 4 Äquivalente werden zur Oxydation von Hydroxychinon zu Huminsäuren verbraucht, ob wir nun der Literatur entsprechend den Verlauf nach Flaig[7] formulieren:

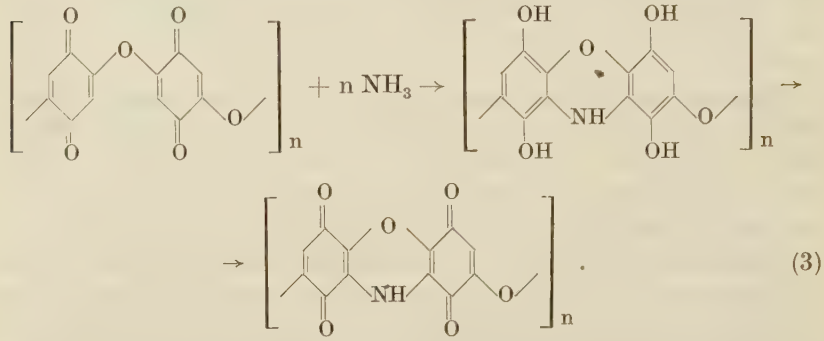


oder nach Edtman und Granath[3] das Entstehen von



bzw. andere Möglichkeiten dieser Verkettung in Betracht ziehen.

In Gegenwart von NH_4OH, was auch für den in unserer Arbeit untersuchten Fall gilt, kann folgende Reaktion angenommen werden[1,7,10,22].



(3)

In keiner den angeführten Arbeiten, auch nicht in der vorliegenden Arbeit ist es aber gelungen, experimentell, z. B. durch Isolierung der Zwischenprodukte die vorgeschlagenen Reaktionsschemen sicherzustellen. Für das Entstehen der Endprodukte zeugt aber ihre Analyse[1,4–7,15,17,21,22]. In unserem Falle haben wir in dem isolierten Oxydationsprodukt Stickstoff nachgewiesen. Da die Möglichkeit einer oxydativen Spaltung des Benzolkernes auf Grund der oben beschriebenen Versuche ausgeschlossen ist, besteht unserer Meinung nach begründete Wahrscheinlichkeit dafür, daß unter den in der Arbeit angeführten Bedingungen die Hydrochinonoxydation nach den zuletzt angeführten Schemen verläuft. Mit dieser Annahme stimmt auch vollkommen das in der Arbeit experimentell ermittelte Silberäquivalent überein.

Zusammenfassung

Es wurde die Reaktion des Hydrochinons mit einwertigem Silber untersucht. Die Stöchiometrie der Reaktion wurde in Abhängigkeit von der Alkalität (Ammoniak und NaOH) verfolgt, und die Bedingungen für den quantitativen Verlauf der Reaktion wurden festgelegt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden zur maßanalytischen Bestimmung von Silber mit Hydrochinonlösung, sowie von Hydrochinon und Chinon mit $AgNO_3$-Lösung ausgenutzt.

Literatur

[1] Brusset, P., u. H. Charpin: C. R. Acad. Sci. **240**, 2315 (1955). — [2] Dzisko, V. A., u. E. N. Gappon: Ž. obšč. Chim. **1**, 494 (1931). — [3] Edtman, H., u. M. Granath: Acta chem. scand. **8**, 811 (1954). — [4] Eller, W.: Liebigs Ann. Chem. **431**, 138 (1923). — [5] Eller, W., u. K. Koch: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1469 (1920). — [6] Ettel, V., u. J. Pospíšil: Chem. Listy **51**, 1154 (1957). — [7] Flaig, W.: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **51**, 193 (1950). — [8] Flaig, W., u. H. Schulze: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **58**, 59 (1952). — [9] Hais, I. M., u. K. Macek: Papírová chromatografie, N ČSAV, 242—263 (1959). — [10] Harger, R. N.:

J. Amer. chem. Soc. **46**, 2540 (1924). — [11] Kar, B. C.: J. Indian chem. Soc. **14**, 291 (1937). — [12] Kempf, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3715 (1906). — [13] Kolthoff, I. M.: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 745 (1926). — [14] Mitranescu, M.: Acad. Rep. Pop. Romine, Baza Cercetări ştiinţ. Timisoara Studii Cercetări, Ser. ştiinţe chim. **5**, Nos. 3—4, 45 (1958). — [15] Mráz, L., V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **52**, 1085 (1958); vgl. diese Z. **167**, 43 (1959). — [16] Rzymkowski, J.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **31**, 37 (1925). — [17] Schaeffer, F., u. W. Ziechmann: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **80**, 125 (1958). — [18] Šeberctov, V. I.: Ž. nauŏn. prikl. Fot. Kinemat. **1**, 42 (1956). — [19] Seyewetz, A., u. S. Szymson: Bull. Soc. chim. France **4**, 53 (1933). — [20] Simon, V., u. J. Zýka: Chem. Listy **49**, 1646 (1955); vgl. diese Z. **152**, 451 (1956). — [21] Stoltzenberg, H., u. M. Stoltzenberg-Bergius: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **111**, 1 (1920). — [22] Welte, E., M. Schatz u. W. Ziechmann: Naturwissenschaften **41**, 240 (1954).

Dipl.-Chem. A. Berka, C. Sc., Dozent Dr. J. Zýka, C. Sc., Lehrstuhl für analytische Chemie, Karlsuniversität, Prag 2, Albertov 2030, (Tschechoslowakei)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg, Abteilung für Anorganische Chemie

Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns

IV. Mitteilung*

Zur quantitativen Bestimmung der Elemente Silicium, Germanium, Phosphor und Arsen durch amperometrische Titration ihrer Molybdatosäuren mit Nitron

Von

Harry Hahn und Rudolf Wagenknecht**

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. März 1961)

Die Heteropolysäuren des Molybdäns mit Silicium, Germanium, Phosphor und Arsen sind polarographisch reduzierbar. Sie liefern bei Potentialen vor dem Auftreten der ersten Molybdänstufe konzentrationsabhängige Diffusionsströme. De Sesa u. Rogers[9] konnten bei einem fixierten Potential von $+23$ mV v.S.C.E. in einem NH_4NO_3/HNO_3-Elektrolyten eine strenge Proportionalität zwischen dem Diffusionsstrom und der Konzentration an Molybdatokieselsäure nachweisen. Im methyläthylketonhaltigen Citratpuffer werden, wie in letzter Zeit von Grasshoff u. Hahn[2] gezeigt wurde, zwischen der ersten und zweiten Molybdänstufe gut auswertbare Stufen der Molybdatokieselsäure, -germaniumsäure und

* III. Mitteilung: Grasshoff, K., u. H. Hahn, diese Z. **180**, 18 (1961).

** Wagenknecht, R., Dissertation Kiel 1960.

-phosphorsäure erhalten, die eine polarographische Bestimmung des Siliciums, Germaniums und des Phosphors erlauben. Die letztgenannten Autoren schlugen für die unter Protonenverbrauch verlaufende Reduktion am Quecksilbertropfen am Beispiel der Molybdatokieselsäure folgende Formulierung vor:

$$H_4\,[Si(Mo_3O_{10})_4] + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons H_4\,[Si(Mo_3O_9OH)_4].$$

In wäßriger Lösung zerfallen die isolierten Heteropolysäuren weitgehend in ihre Bildungskomponenten. Nach GRASSHOFF u. HAHN[2] liegen Gleichgewichte vor, an denen die Orthosäuren der Zentralelemente und die Hexamolybdänsäure beteiligt sind.

Mit zahlreichen organischen Basen[1,4,6,8] bilden die Heteropolysäuren in Säuren schwer lösliche Salze. Als ein besonders geeignetes maßanalytisches Fällungsreagens erwies sich dafür eine salzsaure Nitronlösung. Durch Nitron werden die gelösten Heteropolysäuren je nach der Zahl ihrer sauren Wasserstoffatome als Salze mit 3 oder 4 Molekülen Nitron aus ihrem Zerfalls- bzw. Bildungsgleichgewicht ausgefällt. Während der Titration, die im allgemeinen bei Zimmertemperatur vorgenommen werden kann und für die nur bei der Molybdatoarsensäure eine Temperaturerhöhung auf 70°C erforderlich ist, wird das Gleichgewicht mit hinreichender Geschwindigkeit ganz in Richtung der Bildung der Heteropolysäure verschoben, so daß die gesamte Menge des Zentralelements erfaßt wird. Für das Gleichgewicht und die Fällung mit Nitron gilt z.B. für die Molybdatokieselsäure:

$$H_4SiO_4 + 2\,H_3[H_3Mo_6O_{21}] \rightleftharpoons H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] + 6\,H_2O,$$

$$H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] + 4\ \text{Nitron} \rightarrow H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot 4\ \text{Nitron}.$$

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde versucht, eine amperometrische Fällungstitration der Heteropolysäuren zur mikroanalytischen Bestimmung der Elemente Silicium, Germanium, Phosphor und Arsen auszuarbeiten.

Zur Titration der isolierten Heteropolysäuren

Die maßanalytische Fällung der Heteropolysäuren mit Nitron wurde bei Zimmertemperatur aus salzsaurem, glykokollgepuffertem Medium im p_H-Bereich zwischen 2,0 und 2,5 vorgenommen. Der von GRASSHOFF u. HAHN[2] benutzte methyläthylketonhaltige Citratpuffer konnte wegen seiner lösenden Wirkung auf die Nitronsalze nicht verwendet werden. Bei der Titration der isolierten Molybdatokieselsäure wurde zunächst ein einfacher Citratpuffer verwendet. Er erwies sich als ungeeignet, da die Entlüftungszeit der Polarisationslösung exakt konstant gehalten werden mußte. Wahrscheinlich erfolgt im einfachen Citratpuffer ein irreversibler Zerfall der Heteropolysäuren, der auf eine Komplexbildung

zwischen der Molybdänsäure und der Pufferungskomponente zurückzuführen ist. Im Glykokollpuffer ist dieser Zerfall weit weniger ausgeprägt. Aber auch hier ist das Einhalten einer konstanten Entlüftungszeit für genauere Bestimmungen nicht zu vermeiden.

Eine geeignete Polarisationsspannung wurde am Beginn der ersten Molybdänstufe gefunden, da hier die Titrationskurven mit der größten zur Verfügung stehenden Galvanometerempfindlichkeit aufgenommen

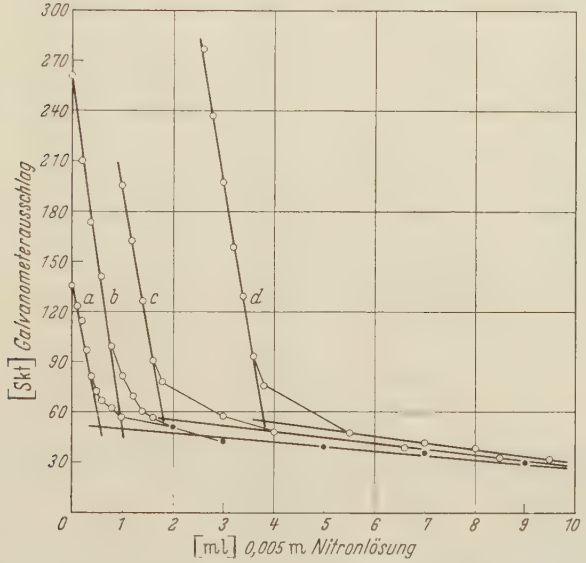


Abb. 1. Titrationskurven der isolierten Molybdatophosphorsäure. *a* 1,5 mg; *b* 3,1 mg; *c* 4,9 mg; *d* 10,9 mg Heteropolysäure

werden können und die Äquivalenzpunkte sich als Schnittpunkte zweier sich schneidender Geraden ergeben (vgl. die als Beispiel angegebenen Titrationskurven der Abb. 1). Der erste abfallende Kurvenzweig entspricht der Ausfällung der Heteropolysäure, der zweite dem geringen Reststrom der Grundlösung. Nitron selbst ist unter den angewandten Bedingungen polarographisch nicht reduzierbar. Bei der Titration der isolierten Molybdatokieselsäure wurde ausnahmsweise ein Potential am Anfang der zweiten Molybdänstufe an die Quecksilberelektrode gelegt. Die Titrationskurven waren dabei schlechter auswertbar; dies gilt vor allem bei den noch zu besprechenden Titrationen der nichtisolierten Heteropolysäuren, da sich hier bei dem vorhandenen Molybdänüberschuß die hohe erste Molybdänstufe störend bemerkbar macht. Die in Abb. 2 und Tab. 1 wiedergegebenen Eichkurven zur Titration der isolierten Molybdatokieselsäure, -germaniumsäure und -phosphorsäure

wurden in ihrem mittleren Bereich bei etwa 6 mg Einwaage (vgl. Tab. 1) mit einem relativen Fehler von $\pm 2\%$ aufgenommen. Sie ergeben sich als Geraden durch den Koordinatennullpunkt, aus deren Steigungen für die Nitronsalze der Molybdatokieselsäure und -germaniumsäure ein Molverhältnis zwischen Nitron und dem Zentralatom von 4:1 hervorgeht. Bei der Molybdatophosphorsäure konnte aus der Steigung der Eichkurve nicht das nach der Gleichung $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] + 3$ Nitron $\rightarrow H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 3$ Nitron erwartete Molverhältnis von 3:1 errechnet werden. Gründe

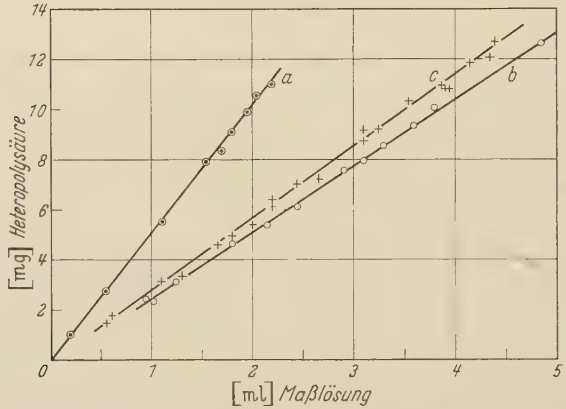


Abb. 2. Eichkurven zur Titration der isolierten Heteropolysäuren. *a* Molybdatokieselsäure mit 0,01 m Nitronlösung; *b* Molybdatogermaniumsäure mit 0,005 m Nitronlösung; *c* Molybdatophosphorsäure mit 0,005 m Nitronlösung

dafür lassen sich nicht angeben. Wahrscheinlich wird aber unter den Bedingungen der Titration nicht allein die 1:12-Heteropolysäure ausgefällt. Nach KEMULA u. ROSOLOWSKI[5] existiert bei Zimmertemperatur eine Reihe p_H-abhängiger Gleichgewichte, an denen die 1:24-, 1:16- und 1:12-Molybdatophosphorsäuren beteiligt sind.

Zur Titration der nichtisolierten Heteropolysäuren

Die Bildung der Heteropolysäuren wurde nach GRASSHOFF u. HAHN[2] in salzsaurer Lösung bei dem jeweils günstigsten p_H-Wert aus den Natriumsalzen der Orthosäuren der Zentralatome und einer innerhalb einer Versuchsreihe konstant gehaltenen Menge Natriummolybdat bei Zimmertemperatur und Stehenlassen über Nacht vorgenommen. Der Bildungslösung der Molybdatokieselsäure wurde im Hinblick auf eine später durchgeführte Siliciumbestimmung bei Aluminiumlegierungen eine bestimmte Menge salzsaure Aluminiumchloridlösung hinzugefügt.

Exakt auswertbare und mit der größten verfügbaren Galvanometerempfindlichkeit aufnehmbare Titrationskurven wurden bei Potentialen am Anfang der ersten Molybdänstufe erhalten, da hier ein großer

Tabelle 1. *Eichkurven zur Titration der isolierten Heteropolysäuren*

Hereto-polysäure	Einwaage (mg)	Maßlösung (ml)	Abweichung von der Eichgeraden (ml)	Bemerkung
Molybdato-kieselsäure	1,0	0,20	0,02	Maßlösung: 0,01 m Nitron-lösung
	2,7	0,54	0,02	
	5,5	1,09	0,01	
	7,9	1,54	0,04	
	8,3	1,70	0,05	
	9,0	1,80	0,00	
	9,9	1,95	0,09	Standardabwei-chung von der Eichgeraden: ±0,028 ml
	10,5	2,04	0,04	
	11,0	2,19	0,01	
Molybdato-germanium-säure	0,7	0,54	0,04	Maßlösung: 0,005 m Nitron-lösung
	1,7	0,83	0,03	
	2,4	0,94	0,06	
	2,4	0,99	0,01	
	3,1	1,25	0,01	
	4,6	1,80	0,02	
	5,4	2,16	0,04	
	6,1	2,44	0,05	
	7,5	2,88	0,00	
	7,9	3,08	0,04	
	8,5	3,28	0,01	Standardabwei-chung von der Eichgeraden: ±0,038 ml
	9,3	3,62	0,07	
	10,0	3,78	0,01	
	12,6	4,84	0,04	
Molybdato-phosphorsäure	1,5	0,57	0,05	Maßlösung: 0,005 m Nitron-lösung
	1,75	0,59	0,04	
	3,1	1,10	0,03	
	3,3	1,28	0,02	
	4,6	1,65	0,03	
	4,9	1,80	0,07	
	5,4	1,98	0,08	
	6,1	2,19	0,05	
	6,4	2,22	0,03	
	7,0	2,43	0,04	
	7,2	2,63	0,10	
	8,7	3,14	0,06	
	9,1	3,15	0,05	
	9,2	3,26	0,02	
	10,3	3,56	0,06	
	10,8	3,88	0,06	
	10,9	3,83	0,02	
	10,9	3,88	0,02	Standardabwei-chung von der Eichgeraden: ±0,057 ml
	11,8	4,15	0,00	
	12,0	4,34	0,10	
	12,6	4,40	0,09	

Molybdänüberschuß nicht störend wirkt. Der geringe Diffusionsstrom der Isopolysäure läßt sich leicht durch einen Gegenstrom kompensieren.

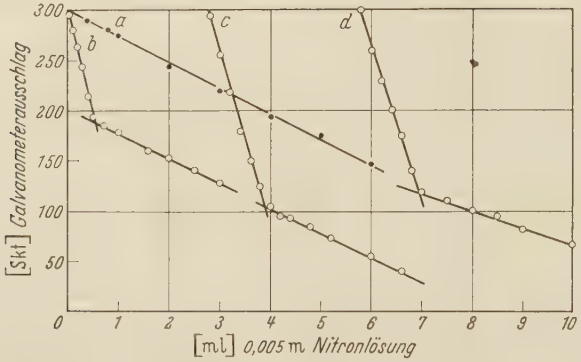


Abb. 3. Titrationskurven der Molybdatogermaniumsäure. *a* Grundlösung (0 μg); *b* 40 μg; *c* 320 μg; *d* 560 μg Germanium

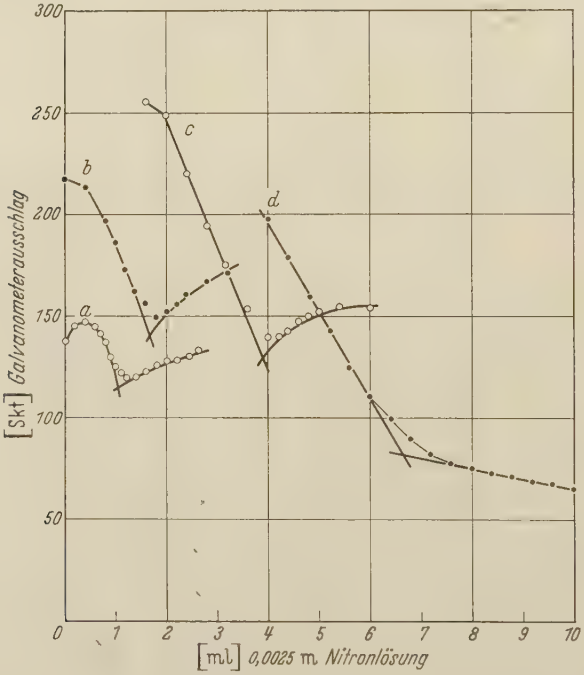


Abb. 4. Titrationskurven der Molybdatoarsensäure. *a* 40 μg; *b* 80 μg; *c* 200 μg; *d* 360 μg Arsen

Wie die als Beispiel angegebenen Titrationskurven der Molybdatogermaniumsäure in der Abb. 3 zeigen, bleibt der Diffusionsstrom nach der Ausfällung der Heteropolysäure nicht konstant, sondern fällt nach dem

Überschreiten des Äquivalenzpunktes bei weiterer Zugabe von Nitron schwach ab. Die nur aus einem Kurvenzweig bestehende Titrationskurve einer Blindprobe und die Kurvenzweige der Restströme bei den Titrationskurven der heteropolysäurehaltigen Probelösungen haben annähernd die gleiche Neigung. Die Neigung ist nicht auf eine Ausfällung von Isopolysäure, sondern auf eine Beeinflussung ihres Diffusionsstromes durch Nitron zurückzuführen.

Für die Fällung der Molybdatoarsensäure ist eine Temperaturerhöhung der Polarisationslösung auf 70°C erforderlich (Durchlaufthermostat). Bei Zimmertemperatur erfolgt die Gleichgewichtseinstellung

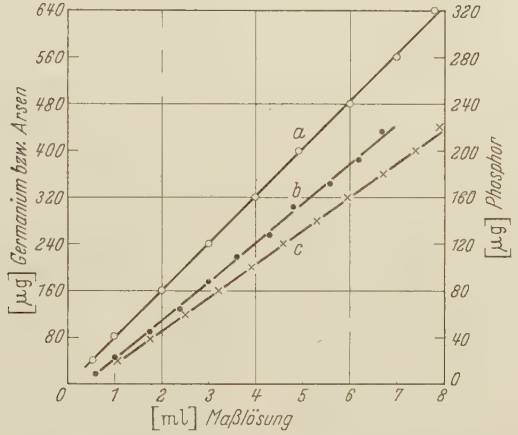


Abb. 5. Eichkurven zur Titration der Molybdatogermaniumsäure, Molybdatophosphorsäure und Molybdatoarsensäure. *a* Molybdatogermaniumsäure mit 0,005 m Nitronlösung; *b* Molybdatophosphorsäure mit 0,005 m Nitronlösung; *c* Molybdatoarsensäure mit 0,0025 m Nitronlösung

im Verlauf der Titration zu langsam. Einige aufgenommene Titrationskurven sind in der Abb. 4 wiedergegeben. Eine eindeutige Erklärung für die Diffusionsstromerhöhung nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes durch weiteren Nitronzusatz kann nach den bisherigen Untersuchungen noch nicht gegeben werden.

Die Eichkurven für die Titration der nichtisolierten Heteropolysäuren (vgl. Abb. 5 und Tab. 2) wurden in ihrem mittleren Bereich mit etwa $\pm 2\%$ relativem Fehler aufgenommen.

Zur Siliciumbestimmung in Aluminiumlegierungen

Die Bildung der Molybdatokieselsäure wurde in Gegenwart einer bestimmten, der späteren Einwaage an Aluminiumlegierung entsprechenden Menge Aluminiumionen vorgenommen. Die Anwesenheit von Aluminiumionen bewirkt eine Verschiebung des optimalen Bildungs-p_H-Wertes und ferner stark veränderte Verhältnisse bei der Titration der

Tabelle 2. *Eichkurven zur Titration der Molybdatogermanium-, Molybdatophosphor- und Molybdatoarsensäure*

Heteropolysäure	Vorgegebene Menge des Zentralelements (μg)	Verbrauch an Maßlösung (ml)	Zahl der Messungen	Bemerkung
Molybdatogermaniumsäure	40	0,54 ± 0,06	3	Maßlösung: 0,005 m Nitronlösung
	80	1,02 0,02	3	
	160	1,98 0,05	3	
	240	3,01 0,03	3	
	320	3,94 0,04	4	
	400	4,89 0,01	2	
	480	5,00 0,04	4	
	560	6,96 0,04	4	
	640	7,78 0,07	3	
Molybdatophosphorsäure	8,7	0,60 ± 0,04	2	Maßlösung: 0,005 m Nitronlösung
	21,6	1,04 0,02	2	
	43,3	1,76 0,05	4	
	64,9	2,38 0,08	3	
	86,7	2,98 0,10	3	
	108,1	3,55 0,05	2	
	129,8	4,29 0,02	2	
	151,4	4,81 0,09	5	
	173,4	5,64 0,06	3	
	194,5	6,23 0,07	3	
	216,0	6,70 0,08	4	
Molybdatoarsensäure	40	1,05 ± 0,05	3	Maßlösung: 0,0025 m Nitronlösung
	80	1,74 0,04	2	
	120	2,52 0,02	2	
	160	3,23 0,03	2	
	200	3,91 0,03	3	
	240	4,56 0,04	2	
	280	5,30 0,08	2	
	320	5,96 0,05	2	
	360	6,71 0,09	3	
	400	7,40 0,08	2	
	440	7,92 0,08	2	

Heteropolysäure. In Gegenwart von Aluminiumchlorid wird die eingangs erwähnte Beeinflussung des Molybdänsäurediffusionsstroms durch überschüssiges Nitron in der auf p_H 2—2,5 gepufferten Polarisationslösung besonders groß.

Die erste Molybdänstufe nimmt eine steilere Form an, indem sich der Beginn des Anstiegs zu negativeren Potentialen hin verschiebt, wodurch unter anderem eine bessere Trennung von der Oxydationsstufe erfolgt (vgl. Abb. 6). Diese Verschiebung setzt nach der Ausfällung der Heteropolysäure ein und wird demzufolge auch von einer Blindprobe

gegeben. Wählt man ein Polarisationspotential, das am Anfang der ersten Molybdänstufe und damit im Bereich der Stufenverschiebung liegt, so erhält man als Titrationskurve einen geradlinig abfallenden Kurvenzweig, der sich in seiner Neigung wenig von dem der Heteropolysäurenfällung unterscheidet. Nach der vollständigen Verschiebung des Stufenanfangs aus dem Wirkungsbereich der angelegten Polarisationsspannung durch einen entsprechend großen Nitronzusatz folgt der waagerechte Kurvenzweig des sehr geringen Reststromes. Die Titrationskurven der nichtisolierten Heteropolysäuren in Gegenwart von Aluminiumchlorid setzen sich also aus 3 Kurvenzweigen zusammen, von denen der erste der Fällung der Heteropolysäure, der zweite der Stufenverschiebung und der dritte schließlich dem geringen Reststrom der Grundlösung entspricht. Zwischen den ersten beiden Zweigen ist infolge annähernd gleicher Neigung kein scharfer Knickpunkt festzustellen. Als „Äquivalenzpunkt" läßt sich aber der Schnittpunkt zwischen den beiden letztgenannten Zweigen festlegen, die man verständlicherweise auch von der Blindprobe erhält (vgl. Abb. 7). Somit ergibt sich über den gesamten Eichbereich (vgl. die Eichkurve der Abb. 8 und Tab. 3) ein Mehrverbrauch an Maßlösung, der sich aus der Lage des „Äquivalenzpunktes" der Blindprobe ermitteln läßt. Für die Aufnahme der Titrationskurven ist es sinnvoll, nur jeweils die beiden letztgenannten Kurvenzweige zu vermessen, deren Gleichförmigkeit über den ganzen Eichbereich eine genaue Aufstellung der Eichkurve ermöglichst. Eine mittlere Vorlage von 25 μg Silicium in 50 ml Polarisationslösung läßt sich mit $\pm 2\%$ relativem Fehler bestimmen.

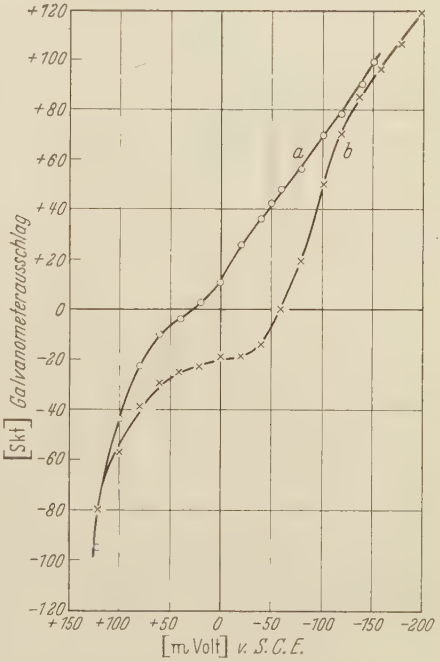


Abb. 6. Stromspannungscharakteristiken der Grundlösung zur Titration der Molybdatokieselsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid. *a* Grundlösung; *b* Grundlösung mit 10 ml 0,005m Nitronlösung austitriert

Zur Erprobung der amperometrischen Methode der Siliciumbestimmung an einem praktischen Beispiel wurde der Siliciumgehalt von 5 Aluminiumlegierungen der in der Tab. 4 angegebenen Zusammensetzung

ermittelt. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in der Tab. 5 zusammengestellt. Die Siliciumgehalte der Legierungen, die zwischen

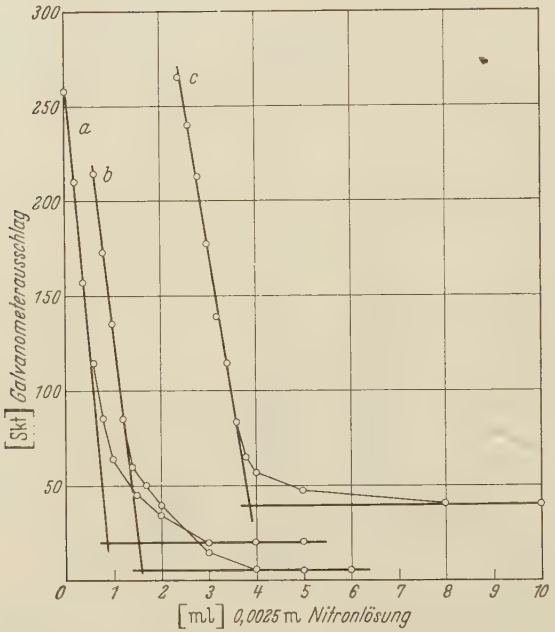


Abb. 7. Titrationskurven der amperometrischen Siliciumbestimmung in Aluminiumlegierungen. *a* Grundlösung (0 μg); *b* 10 μg; *c* 50 μg Silicium

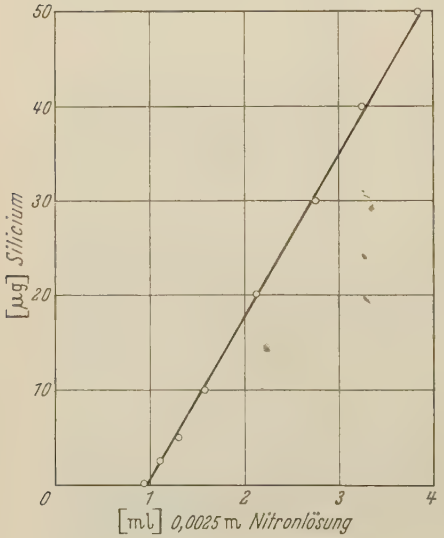


Tabelle 3. *Eichkurve zur amperometrischen Siliciumbestimmung in Aluminiumlegierungen*

Vorgegebene Menge Silicium (μg)	Verbrauch an Maßlösung (ml)	Zahl der Bestimmungen
Blindprobe	0,97 ± 0,03	3
2,5	1,12 0,04	3
5,0	1,30 0,00	3
10,0	1,57 0,03	3
20,0	2,12 0,03	3
30,0	2,74 0,04	3
40,0	3,25 0,04	3
50,0	3,84 0,03	3

Abb. 8. Eichkurve zur amperometrischen Siliciumbestimmung in Aluminiumlegierungen

0,220% und 0,450% liegen, konnten durchschnittlich auf 0,004% Silicium genau bestimmt werden. Da sich noch 25 μg Silicium in der Polari-

Tabelle 4. *Prozentgehalt der untersuchten Aluminiumlegierungen an Legierungsbestandteilen*

Probe	1	5	13	B_2	B_3
Si	0,45	0,224	0,393	0,256	0,38
Cu	0,015	0,026	0,075	0,024	0,065
Mn	0,03	0,063	0,381	—	—
Mg	1,52	0,112	2,49	—	—
Fe	0,93	0,17	0,323	0,17	0,28
Zn	0,20	1,14	0,203	0,018	0,035
Ti	0,011	0,139	0,010	0,022	0,031
Cr	0,35	0,025	0,23	—	—
Be	0,0023	0,0016	0,0026	—	—
V	—	—	—	0,008	0,021

Tabelle 5. *Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen*

Legierung	Einwaage (mg)	Verbrauch an 0,0025 m Nitronlösung (ml)	gefundene Menge Silicium (μg)	gefundene Menge Silicium (%)	Mittelwert gefunden (%) Si	Werkanalyse (%) Si
1	50,06	2,25	22,9	0,457	0,454	0,45
		2,28	23,4	0,466	±0,008	
	102,13	3,61	45,8	0,449		
		3,58	45,2	0,444		
5	101,04	2,25	22,9	0,226	0,227	0,224
		2,27	23,3	0,230	±0,002	
	98,34	2,21	22,0	0,224		
		2,22	22,2	0,226		
13	60,98	2,28	23,4	0,383	0,385	0,393
		2,26	23,1	0,389	±0,005	
	95,05	3,08	36,0	0,379		
		3,14	37,1	0,391		
B_2	92,95	2,28	23,4	0,252	0,253	0,256
		2,30	23,8	0,256	±0,002	
	81,0	2,12	20,6	0,255		
		2,11	20,3	0,250		
B_3	114,70	3,50	43,8	0,382	0,376	0,38
		3,46	43,0	0,375	±0,003	
	100,3	3,18	37,8	0,376		
		3,14	37,1	0,370		

sationslösung hinreichend genau titrieren lassen, waren Einwaagen von nur 50—100 mg Legierung erforderlich.

Experimenteller Teil

Apparatur und Reagentien

Apparatur. Für die Einstellung der Nitron-Maßlösungen und der Bildungslösungen der Heteropolysäuren auf die gewünschten p_H-Werte wurde ein Potentiometer nach Prof. FISCHER der Fa. Colora GmbH., Lorch/ Wttbg., Typ P 527 benutzt. Eine Meßgenauigkeit von $\pm 0{,}1$ p_H erwies sich als hinreichend. Als Elektroden wurden eine Glaselektrode und eine gesättigte Kalomelelektrode angewandt.

Die amperometrischen Titrationen wurden mit dem Polarometer der Fa. Metrohm AG., Herisau/Schweiz, Typ E 212 und dem von derselben Firma gelieferten Zusatzgerät für die amperometrische Titration durchgeführt. Im allgemeinen wurde mit einem einfachen großen Untersatz gearbeitet; nur für die Titrationen bei erhöhter Temperatur wurde ein entsprechendes doppelwandiges Gefäß benutzt, das an einen Durchlaufthermostaten angeschlossen werden konnte. Als Meßelektrode diente die tropfende Quecksilberelektrode, als Bezugselektrode die gesättigte Kalomelelektrode.

Reagentien. Die benutzten Chemikalien waren sämtlich p.a.-Reagentien. Die Lösungen wurden grundsätzlich mit bidestilliertem Wasser angesetzt, das in einer Quarzapparatur der Fa. Heraeus, Hanau, bereitet wurde. Sie wurden in Kautexflaschen aufbewahrt. Die benutzte Salzsäure wurde durch Einleiten von HCl-Gas in bidestilliertes Wasser hergestellt.

Molybdatokieselsäure. Die Darstellung erfolgte nach einer Vorschrift aus „Inorganic Synthesis". Der Wassergehalt des über Silicagel getrockneten Präparates betrug 6,64%, entsprechend einem 5-Hydrat (Molgew. 1914).

Molybdatogermaniumsäure. Die Heteropolysäure wurde nach einem von GRASSHOFF u. HAHN[2] abgeänderten Verfahren von GROSSCUP[3] dargestellt. Der Wassergehalt des über Silicagel getrockneten Präparates betrug 9,7%, entsprechend einem 9-Hydrat (Molgew. 2031).

Molybdatophosphorsäure. Die Darstellung erfolgte nach einem von GRASSHOFF u. HAHN[2] abgeänderten Verfahren von ROSENHEIM u. JAENICKE[7]. Der Wassergehalt des über Silicagel getrockneten Präparates betrug 7,8%, entsprechend einem 7-Hydrat (Molgew. 1952).

0,01 m Nitronlösung. 3,1238 g Nitron wurden mit 26,5 ml 0,5 n Salzsäure und 300 ml Wasser in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung im Meßkolben auf 1000 ml verdünnt.

0,005 m *Nitronlösung.* 1,5619 g Nitron wurden mit 82 ml 0,1 n Salzsäure und 200 ml Wasser in der Wärme gelöst und bei Zimmertemperatur auf 1000 ml eingestellt.

0,0025 m *Nitronlösung.* 500 ml der 0,005 m Nitronlösung wurden mit Salzsäure vom p_H 2,5 auf 1000 ml verdünnt.

Siliciumstammlösung. 100,00 mg Siliciumpulver (99,99%ig) wurden mit 6 ml 5 n NaOH-Lösung in einer Platinschale gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser im 1000 ml-Meßkolben bis zur Marke verdünnt und sofort in eine Kautexflasche übergeführt.

Germaniumstammlösung. 400,00 mg Germaniumpulver (99,9%ig) wurden auf dem Dampfbad in einer 500 ml-Kautexflasche mit etwa 30 ml Wasser, 50 ml Perhydrol und 20 ml konz. Ammoniaklösung gelöst. Die Dauer der Reaktion betrug etwa 30 min. Danach wurden zur Zerstörung von überschüssigem Peroxyd und Entfernung von Ammoniak in 3 Anteilen etwa 5 g Ätznatron in die Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch blieb 1 Std auf dem Dampfbad stehen. Nach dem Abkühlen wurde die Germanatlösung in einen 1000 ml-Meßkolben übergeführt, mit Wasser auf 1000 ml eingestellt und sofort zur Aufbewahrung in eine Kautexflasche gegeben.

Phosphorstammlösung. 1,00020 g Dinatriumhydrogenphosphat (Dodecahydrat) wurden in Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

Arsenstammlösung. 0,83305 g Dinatriumhydrogenarsenat (Heptahydrat) wurden in Wasser gelöst und auf 1000 ml eingestellt.

Molybdänstammlösung. 29,0352 g Natriummolybdat (Dihydrat) wurden in Wasser gelöst und auf 1000 ml eingestellt.

Aluminiumstammlösung. In eine Lösung von 22,5 g Ätznatron in etwa 80 ml Wasser wurden in einer Platinschale in mehreren kleinen Anteilen nacheinander 5 g Aluminiumfolie (99,9%ig) eingetragen. Die Schale wurde während des Lösungsvorganges mit einem Kunststoffdeckel bedeckt gehalten und mit Wasser gekühlt. Nach dem Auflösen der gesamten Folie wurde die Aluminatlösung in eine Kautexflasche übergeführt, auf annähernd 250 ml verdünnt, mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von etwa 500 ml gebracht.

Pufferlösungen. Die Darstellung der benutzten Citrat- und Glykokollpuffer erfolgte nach SÖRENSEN u. CLARK.

Zur Durchführung der Titration

Die Probelösungen wurden zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs 15 min lang mit Wasserstoff entlüftet. Ein genaues Einhalten der Entlüftungszeit ist wegen des irreversiblen Zerfalls der Heteropolysäuren in der Pufferlösung notwendig. Während der Titration wurde im allgemeinen die Maßlösung in kleinen Anteilen von 0,20 ml zur Probelösung gegeben. Zum schnellen Durchmischen der Reaktionslösung diente der durch die Lösung geleitete Wasserstoff. Nach dem Umleiten des Wasserstoffstroms über die Flüssigkeitsoberfläche und kurzer Beruhigung der Polarisationslösung konnte der Diffusionsstrom am Galvanometer abgelesen werden. Für die Ablesung wurde der Maximalausschlag beim Abfallen des Quecksilbertropfens zugrunde gelegt. Um Störungen des Diffusionsstroms durch die Niederschlagsbildung möglichst zu vermeiden, wurde das untere Ende der Tropfcapillare nur wenig in die Lösung eingetaucht. Während des Durchleitens von Wasserstoff durch die Polarisationslösung blieb der Quecksilber- und Stromfluß unterbrochen. Die in den Titrationskurven — Galvanometerausschlag in Abhängigkeit von der zugegebenen Maßlösung — eingetragenen Galvanometerausschläge wurden nach der Formel $G' = G \cdot \left(1 + \frac{v}{V}\right)$ auf das Ausgangsvolumen korrigiert, wobei G' [Skt] den korrigierten, G[Skt] den abgelesenen Galvanometerausschlag, v [ml] die zugegebene Menge Maßlösung und V [ml] das Ausgangsvolumen bedeuten. Geeignete Polarisationsspannungen wurden durch Aufnahme eines orientierenden Polarogramms der molybdänsäurehaltigen Grundlösung (Blindprobe) und anschließender Aufnahme einiger Titrationskurven einer mittleren Einwaage bei verschiedenen Potentialen am Beginn der ersten Molybdänstufe gefunden.

Eichkurve zur Titration der reinen Molybdatokieselsäure. x mg (x im Bereich von 1—11) Molybdatokieselsäure wurden im Meßgefäßuntersatz mit 50 ml Citratpuffer vom p_H 2,5 gelöst. Nach dem Entlüften wurde bei einem Potential von —275 mV v.S.C.E. und einer Galvanometerempfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt. mit 0,01 m Nitronlösung titriert. Tropfzeit der Elektrode: 3,30 sec.

Eichkurve zur Titration der reinen Molybdatogermaniumsäure. x mg (x im Bereich von 0,7—12,6) Molybdatogermaniumsäure wurden im Meßgefäßuntersatz mit 50 ml Glykokollpuffer vom p_H 2,5 gelöst. Nach dem Entlüften wurde mit 0,005 m Nitronlösung titriert. Das angewandte Polarisationspotential betrug 0 mV v.S.C.E., die Galvanometerempfindlichkeit $3 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt. Die Titrationskurven wurden im allgemeinen erst ab etwa 1 ml Maßlösung vor dem Äquivalenzpunkt mit der größten zur Verfügung stehenden Galvanometerempfindlichkeit aufgenommen. Die Tropfzeit der Elektrode betrug 2,88 sec.

Eichkurve zur Titration der reinen Molybdatophosphorsäure. Die Aufnahme der Eichkurve zur Titration der Molybdatophosphorsäure (1,5—12,6 mg der Heteropolysäure in 50 ml Pufferlösung) erfolgte wie bei der reinen Molybdatogermaniumsäure beschrieben: Galvanometerempfindlichkeit: $3 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt.; Polarisationspotential: 0 mV v.S.C.E.; Tropfzeit der Elektrode: 2,89 sec; Trägerelektrolyt: Glykokollpuffer vom p_H 2,5; Maßlösung: 0,005 m Nitronlösung.

Eichkurve zur Titration nichtisolierter Molybdatogermaniumsäure. $^1/_2$, 1, 2, 3 . . . 8 ml Germaniumstammlösung und 5 ml Molybdänstammlösung wurden auf einem Bildungs-p_H von 2,0 und im Meßkolben mit Salzsäure von p_H 2,0 auf ein Volumen von 100 ml eingestellt. Die Lösungen blieben bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Zur Vorlage kamen jeweils 20 ml, die mit 30 ml Glykokollpuffer vom p_H 2,0 verdünnt und vor der Titration mit 0,005 m Nitronlösung $^1/_4$ Std entlüftet wurden. Die angelegte Polarisationsspannung betrug —50 mV v.S.C.E., die Tropfzeit der Elektrode 2,88 sec und die Galvanometerempfindlichkeit $3 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt.

Eichkurve zur Titration der nichtisolierten Molybdatophosphorsäure. x ml (x = 1,0, 2,5, 5,0, 7,5 . . . 20,0, 22,5) Phosphorstammlösung und 10 ml Molybdänstammlösung wurden auf einen Bildungs-p_H von 1,7 und im Meßkolben mit Salzsäure vom p_H 1,7 auf ein Volumen von 100 ml eingestellt. Die Probelösungen blieben bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Jeweils 10 ml der Lösungen wurden mit 40 ml Glykokollpufferlösung (p_H 2,5) verdünnt, entlüftet und bei einem Polarisationspotential von 0 mV v.S.C.E. und einer Galvanometerempfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt. mit 0,005 m Nitronlösung titriert. Tropfzeit der Elektrode: 2,92 sec.

Eichkurve zur Titration der nichtisolierten Molybdatoarsensäure. 2, 4, 6, 8 . . . 22 ml Arsenstammlösung und 10 ml Molybdänstammlösung wurden auf einen p_H-Wert von 1,6 und im Meßkolben mit Salzsäure vom p_H 1,6 auf 100 ml eingestellt. Die Probelösungen blieben über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Jeweils 10 ml gelangten zur Vorlage, wurden mit 40 ml Glykokollpuffer (p_H 2,0) verdünnt und im Durchlaufthermostaten während des Entlüftens 30 min auf 70°C erwärmt. Die Titration wurde bei einem Potential von +70 mV v.S.C.E. und einer Galvanometerempfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt. mit 0,0025 m Nitronlösung vorgenommen. Die Tropfzeit der Elektrode betrug bei dem angelegten Potential 2,76 sec. Zwischen der Zugabe von Maßlösung zur Probelösung und der Galvanometerablesung ist etwa 1 min Wartezeit erforderlich.

Eichkurve für die Siliciumbestimmung bei Aluminiumlegierungen. Zu x ml (x von 0—5) Silicumstammlösung und 10 ml Aluminiumchloridlösung (100 mg Al) wurden 5 ml Molybdänstammlösung gegeben. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde auf p_H 1,6 gebracht und das Volumen im Meßkolben mit Salzsäure von p_H 1,6 auf 100 ml eingestellt. Die Lösungen blieben über Nacht stehen. Ein aliquoter Teil (10 ml) kam jeweils zur Vorlage, wurde mit ungefähr 40 ml Glykokollpuffer von p_H 2,5 verdünnt, $^1/_4$ Std entlüftet und mit 0,0025 m Nitronlösung bei Zimmertemperatur titriert. Die an der Quecksilberelektrode angelegte Spannung betrug —50 mV v.S.C.E., die Tropfzeit der Elektrode 2,83 sec.

Bestimmung des Siliciumgehaltes in Aluminiumlegierungen. Zu jeweils etwa 100 mg der zu untersuchenden Aluminiumlegierungen wurden in einem Platintiegel etwa 0,5 g Ätznatron und einige Milliliter Wasser gegeben. Die Legierungen lösten sich bei bedecktem Tiegel innerhalb weniger Minuten unter starker Wärmeentwicklung. Nach beendeter Reaktion wurden die Lösungen zur Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} mit einigen Tropfen 10%igem Wasserstoffperoxid versetzt und dann zur Zerstörung überschüssigen Peroxids bis zum leichten Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die alkalischen Probelösungen in Erlenmeyer-Kolben übergeführt, die 10 ml 5 n Salzsäure enthielten. Das teilweise ausgefallene Hydroxid

wurde in der Wärme gelöst. Sobald die Lösungen wieder abgekühlt waren, wurden jeweils 5 ml Molybdänstammlösung dazugegeben und die Proben, wie bei der Aufnahme der Eichkurve beschrieben, weiterbehandelt.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, die Elemente Silicium, Germanium, Phosphor und Arsen durch amperometrische Titration ihrer Molybdatosäuren mit Nitron quantitativ zu bestimmen. Durch Nitron werden die Heteropolysäuren als in Säuren schwer lösliche Salze aus ihren Bildungsgleichgewichten mit Hexamolybdänsäure und den jeweiligen Orthosäuren der Heteroatome ausgefällt. Die Neueinstellung des Gleichgewichtes erfolgt im Verlauf der Titration bei Zimmertemperatur genügend schnell. Nur bei der Fällung der Molybdatoarsensäure ist zur Nachbildung der Heteropolysäure eine Temperaturerhöhung auf 70°C erforderlich. Als Trägerelektrolyt ist ein Glykokollpuffer von p_H 2—2,5 geeignet, indem die Heteropolysäuren die Erscheinung des irreversiblen Zerfalles in weit geringerem Maße als im Citratpuffer zeigen. Es werden Polarisationsspannungen am Anfang der ersten Molybdänstufe angewendet, wo die polarographisch leicht reduzierbaren Heteropolysäuren einen konzentrationsabhängigen Diffusionsstrom liefern, die Restströme der Grundlösungen klein sind und ein großer Molybdänüberschuß nicht stört. Zur Erprobung der Methode wurden Siliciumbestimmungen in Aluminiumlegierungen durchgeführt. Die aufgestellte Eichkurve von 0—50 μg Silicium/50 ml Polarisationslösung läßt sich in ihrem mittleren Bereich mit einem relativen Fehler von $\pm 2\%$ reproducieren. Die Siliciumgehalte der Aluminiumlegierungen im Bereich von 0,220% bis 0,500% Silicium lassen sich bei Einwaagen von 50—100 mg der Legierung mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}004\%$ Si bestimmen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Dutta, A. N. u. N. Gupta: diese Z. **175**, 156 (1960). — [2] Grasshoff, K.: Dissertation, Kiel 1960; Grasshoff, K., u. H. Hahn: diese Z. **168**, 247 (1959); **173**, 29, 198 (1960). — [3] Grosscup, C. G.: J. Amer. chem. Soc. **52**, 5154 (1930). — [4] Hegedüs, A, u. M. Dvorsky: Ung. Akad. Wiss., Berichte Abt. chem. Wiss. **11**, 327 (1959). — [5] Kemula, W., u. S. Rosolowski: Roczniki Chem. **32**, 419 (1958). — [6] Meyer, S. u. O. G. Koch: diese Z. **158**, 434 (1957); **160**, 213 (1958). — [7] Rosenheim, A., u. S. Jaenicke: Z. anorg. allg. Chem. **101**, 248 (1917). — [8] Schachowa, S. F., u. R. K. Motorkina: Nachr. Moskauer Union, Ser. Math., Astronomie, Phys. Chem. **12**, 183 (1957). — [9] De Sesa, M. A., u. L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **26**, 1287 (1954); vgl. diese Z. **147**, 366 (1955).

Prof. Dr.-Ing. Harry Hahn, Würzburg, Röntgenring 11,
Chemisches Institut der Universität

Dept. of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore-12 (India)

Potentiometric Titrations in Nonaqueous Cerimetry

By
G. Prabhakar Rao and A. R. Vasudeva Murthy

With 2 Figures in the Text

(Received April 4, 1961)

Potentiometric titrations in nonaqueous media are mostly carried out to study acid-base type of reactions. Very little information is available in literature concerning the application of potentiometric methods to study the nature of oxidation-reduction reactions in nonaqueous media. In some instances, the method was applied to get a potential jump and to locate the end point when the reactants were titrated, however, stoichiometry of such reactions was not always followed[3,7–9].

The usual components of a potentiometric titration unit such as a salt bridge and a standard half cell have been eliminated in nonaqueous systems by adopting differential, deadstop and bimetallic techniques. Even such procedures, have not been found favourable universally. Lykken and Tuemmler[4] have used a glass electrode as reference electrode in several redox titrations in aqueous media. Bishop[2] has reported that glass, silver and antimony electrodes could be used successfully as reference electrodes along with platinum as indicator electrode in potentiometry to study redox reactions involving iodide-iodine system in aqueous solutions.

This latter method has been extended in the present work to study the oxidation reactions with ammonium nitrato cerate in acetonitrile. Solutions of potassium iodide, hydroquinone and potassium ethyl xanthate, in acetonitrile have been used as reductants in these experiments and the results obtained are reported in this paper.

Apparatus, Reagents and Procedure

Apparatus

Glass Electrode. A tiny glass electrode was prepared from Corning special glass to fit into a comparatively small potentiometric cell of about 40 ml capacity. The cell was closed with an ebonite lid having suitable inlets to insert glass electrode, the tip of the micro burette, and the indicator electrode. The glass electrode prepared contained in its bulb an internal silver-silver chloride electrode placed in 0.1 N hydrochloric acid and was found to respond satisfactorily for potential changes

between p_H values of 1 and 10. The glass electrode was washed with distilled water, alcohol and several times with acetonitrile and it was usually preserved either in acetonitrile or glacial acetic acid. The glass electrode was connected to negative while a platinum indicator electrode was made positive.

Antimony Electrode. Molten antimony was poured into a tapered glass tubing of about 2—3 mm at the end, which was previously warmed and had a piece of copper wire. On cooling, the copper wire sealed to the antimony electrode and the glass at the tip of the tapered end (about 5 mm) was cracked by dipping the hot electrode in cold water. Fresh surfaces of the electrode were obtained by scraping the protruded end of the electrode with fine emery paper. Some times fresh electrodes were prepared and used as such.

Potentiometer. Leeds and Northrup potentiometer with a sensitive galvanometer was used for titrations with antimony-platinum couple. A Cambridge research model p_H meter was used for glass-platinum couple.

Reagents

Ammonium Nitrato Cerate. A solution of 0.05 N ammonium nitrato cerate in pure and dry acetonitrile was prepared and standardised against a solution of hydroquinone of known strength using ferroin as indicator[6].

Hydroquinone Solution. 0.05 N solution of hydroquinone in glacial acetic acid or acetonitrile was prepared by weighing 1.376 g of A. R. hydroquinone and dissolving it in 50 ml of the appropriate solvent.

Potassium Iodide Solution. A. R. potassium iodide was powdered and dried over phosphorus pentoxide in a vacuum desiccator. 0.05 N solution of potassium iodide was prepared by dissolving 0.415 g of the dried sample in 50 ml of acetonitrile.

Potassium Ethyl Xanthate. A pure sample of potassium ethyl xanthate was prepared and its purity was checked as described earlier[5]. Known amounts of this substance were weighed, dissolved in acetonitrile and used for reduction of ceric solutions. Acetonitrile was of E. Merck quality and it was distilled over phosphorus pentoxide before use.

Procedure

An aliquot of the reducing agent in acetonitrile was taken in the titration cell. The contents were diluted with acetonitrile or glacial acetic acid. The tip of the microburette containing the solution of the oxidant was introduced into the cell through the ebonite lid. The two electrodes, indicator and reference were introduced in the cell. The titration assembly was well protected from atmospheric moisture and mounted on a magnetic stirrer. The contents of the cell were stirred magnetically by a small iron piece sealed into a pyrex glass tube. The stirring was stopped before the potentiometric readings were taken. It has already been pointed out[6] that glacial acetic acid could be satisfactorily used as a diluent in non-aqueous cerimetic titration to economise the use of acetonitrile. This aspect is kept in mind in following the potentiometric studies also, whenever such addition does not influence the main redox reactions chemically.

I. Potentiometric Titrations with Glass Electrode as Reference Electrode

a) Oxidation of Potassium Iodide with Ammonium Nitrato Cerate

Though the oxidation of potassium iodide proceeds smoothly in pure acetonitrile medium, the potentiometric method of titration is rather unsatisfactory to locate the end point. This is because the attainment of stable potentials is rather delayed and the end point is also not

very sharp. However, when glacial acetic acid is added along with acetonitrile solution of potassium iodide, the establishment of stable potentials is very quick and the observed change in potential at the end point is also very sharp and rapid. The jump in potential at the end point is also great (about 300 mV). The titration curve is shown in Fig. 1. The equivalent point corresponds to the stoichiometric requirement according to the following equation

$$2\ I^- + 2\ Ce^{4+} \rightarrow I_2 + 2\ Ce^{3+}$$

Typical results obtained are shown in the Table.

It is rather unusual to find that this titration curve shows two jumps, one smaller and the other bigger. The earlier jump is not highly pronounced whereas the second one is sharp and steep (about 300 mV). The earlier jump takes place in the region where the unreacted potassium iodide is just adequate to bind the iodine liberated during the addition of oxidant. At the point where potassium iodide is just inadequate to bind the iodine there is a jump, which is not very sharp and comparatively smaller. For instance in a typical experiment $167 \cdot 10^{-6}$ g moles of potassium iodide were taken initially. When $110.3 \cdot 10^{-6}$ g moles of the oxidant were added $110.3 \cdot 10^{-6}$ g atoms of iodine were liberated. The remaining amount of unoxidised potassium iodide ($56.7 \cdot 10^{-6}$ g moles) will be able to bind all the iodine liberated ($110.3 \cdot 10^{-6}$) as triiodide complex since one gram mole of potassium iodide can bind two gram atoms of iodine at this point (see point P on curve *2a*, Fig. 2). After this point there was a jump in potential as is evident from the curve. This observation may be attributed to the formation and dissociation of triiodide ions, according to the equations:

$$2\ I^- + 2\ Ce^{4+} \rightarrow I_2 + 2\ Ce^{3+}$$

$$I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$$

$$I_3^- + Ce^{4+} \rightarrow 3\ I + Ce^{3+}$$

b) Oxidation of Hydroquinone

Preliminary experiments indicated when hydroquinone in acetonitrile was titrated with ammonium nitrato cerate in pure acetonitrile medium, the jump in potential was not quick and sharp and also the establishment of constant potentials was not rapid. All these drawbacks could be overcome very easily by taking acetic acid along with acetonitrile.

When ammonium nitrato cerate was added to hydroquinone solution the reaction proceeded smoothly and the titration could be followed potentiometrically with a sharp potential jump at the end point (about

300 mV) (Fig. 1). The amount of oxidant added corresponding to this end point, however, corresponds to a value lower than stoichiometric expectations according to the equation:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2\ Ce^{4+} \rightarrow C_6H_4O_2 + 2\ Ce^{3+}$$

For istance $97.6 \cdot 10^{-6}$ moles of hydroquinone taken, consumed only $180.5 \cdot 10^{-6}$ moles of ammonium nitrato cerate whereas $195.2 \cdot 10^{-6}$ moles are required for complete oxidation. These results could not be reproduced exactly as there was some erratic behaviour of hydroquinone in presence of platinum electrode. This could be easily avoided by following potentiometric titration when hydroquinone solution was added from a burette to a known amount of ammonium nitrato cerate solution taken in the cell. There is a gradual decrease in potential as the addition of hydroquinone is proceeded and there is a sharp fall in potential (60—100 mV) at the end point (Fig. 1). The end point corresponds exactly to the stoichiometric requirements, as also confirmed by using the indicator method. These results are highly reproducible, some typical values of which are given in the Table.

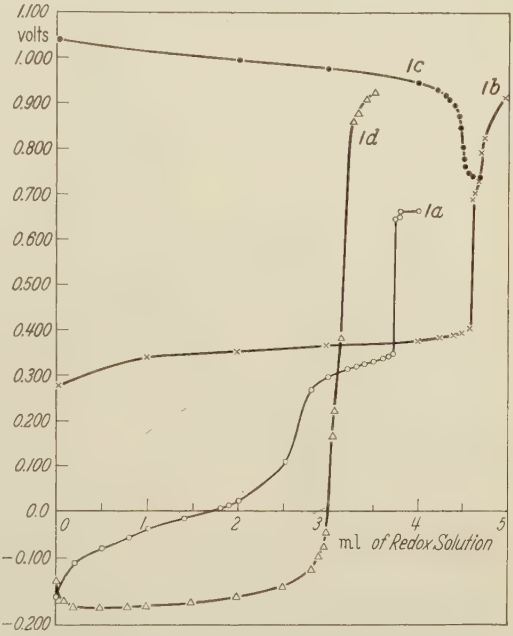


Fig. 1. Typical redox potential volume titration curves obtained by using a glass reference electrode in nonaqueons media. *a:* potassium iodide vs. ammonium nitrato cerate. *b:* hydroquinone vs. ammonium nitrato cerate. *c:* ammonium nitrato cerate vs. hydroquinone. *d:* xanthate vs. ammonium nitrato cerate

c) Oxidation of Xanthate

The xanthate oxidation in acetonitrile medium could also be followed easily potentiometrically and the end point is indicated by a sharp jump (Fig. 1). The stoichiometry of the oxidation reaction has already been established[5]. However, the presence of platinum electrode appears to influence catalytically the oxidation of xanthate. Consequently there

is a small decrease in the oxidant consumption, so much that, accurate estimation of xanthate potentiometrically with ammonium nitrato cerate is not possible.

II. Titrations with Antimony Electrode

a) Oxidation of Potassium Iodide

As is observed in case of glass electrode, here also the oxidation in pure acetonitrile medium is rather difficult to follow as the attainment of steady potentials is not rapid and sharp. However, in presence of glacial acetic acid the situation improves quite well resulting in the quick establishment of stable potentials and sharp rise in potential at the end point (200—230 mV). The titration curve *2a* very closely resembles curve 1a (representing glass electrode as reference), indicating two jumps. This unusual phenomenon is attributed, as already mentioned, to the formation and decomposition of triiodide. Typical results are given in the Table.

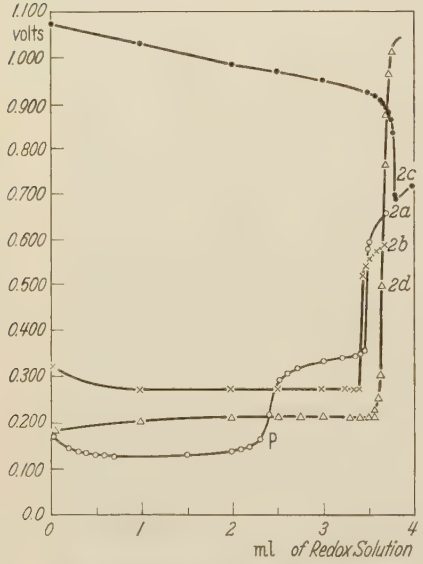


Fig. 2. Typical redox potential volume titration curves obtained by using antimony reference electrode in nonaqueons media. *a:* potassium iodide vs. ammonium nitrato cerate. *b:* hydroquinone vs. ammonium nitrato cerate. *c:* ammonium nitrato cerate vs. hydroquinone. *d:* xanthate vs. ammonium nitrato cerate

b) Oxidation of Hydroquinone

As already been pointed out the presence of glacial acetic acid helps to get a steady and sharp jump and so all the titrations were carried out in presence of glacial acetic acid along with acetonitrile. When hydroquinone solution is titrated against ammonium nitrato cerate the end point appears a little earlier than the stoichiometric value, however the potential jump at the end point is considerably high (about 250 mV) (Fig. 2). This slight anomaly may be attributed to the platinum electrode influence on the oxidation of hydroquinone, as pointed out earlier. So the titration was reversed, namely when a solution of hydroquinone was added to ammonium nitrato cerate in the titration cell. There was a steady decrease in potential and the fall in potential was quite sharp at the end point (100—-150 mV, Fig. 2). The end point corresponds in this case exactly at the stage when all the oxidant is reduced by hydroquinone as demanded by the stoichiometry represented earlier. The values are highly reproducible and some typical results are given in the Table.

c) Oxidation of Xanthate

The potentiometric curve obtained for the oxidation of xanthate with ammonium nitrato cerate in acetonitrile medium is given in Fig. 2. Although there is a steady increase in potential with the progressive addition of oxidant and a sharp jump in potential at the end point, the

Table. *Titrations with Ammonium Nitrato Cerate in Acetic Acid-Acetonitrile Medium*

No.	Titrant	Amount of reductant reacted moles $\times 10^{-6}$	Amount of ammonium nitrato cerate reacted moles $\times 10^{-6}$	Reference electrode
1	Potassium iodide	169.1	169.0	Glass
2	Potassium iodide	210.0	209.8	Glass
3	Potassium iodide	168.1	168.0	Antimony
4	Potassium iodide	210.1	209.9	Antimony
5	Hydroquinone*	114.9	231.3	Glass
6	Hydroquinone*	92.8	185.0	Glass
7	Hydroquinone*	98.8	198.6	Antimony
8	Hydroquinone*	98.8	198.6	Antimony

* Hydroquinone solution was taken in the burette. 4—6 ml of the reagent to be titrated + x ml of glacial acetic acid to make up to 10.0 ml contained in the potentiometric cell forms the titrant.

end point comes earlier than the actual value. The results did not improve much even when antimony-antimonyoxide electrode was replaced with antimony-antimony sulphide electrode, which was obtained by treating the antimony-antimony oxide electrode with hydrogen sulphide while suspending in 0.3 N nitric acid[1]. This may also be attributed to the catalytic influence of platinum electrode on the oxidation of xanthate.

Discussion

In usual potentiometric analysis a cell with two electrodes, one indicating and the other as reference, is employed. In practice it is usual to employ a standard half cell such as saturated calomel electrode which is kept in contact electrically with the help of a salt bridge, which dips in the solution containing the indicator electrode. Bishop[2] and earlier Lykken and Tuemmler[4] have suggested that even the reference electrode could be introduced along with the indicator electrode directly in the solution to be titrated, thus avoiding the conventional salt bridges and eliminating the uncertain junction potentials arising due to the use of the latter. It is to be expected that an ideal reference electrode should not contaminate or contribute to the system under study and thereby disturb the course of the reaction. Glass electrode has been reported to be such an ideal reference electrode in electron transfer

and ion transfer reactions. It acts perfectly as a constant potential generator in the above said reactions. The behaviour of glass electrode as reference has been studied in several systems and is found to behave satisfactorily. The titration curves with glass electrode have been found to follow exactly the potentiometric titration curves obtained with saturated calomel half cell and platinum indicator electrode. The extension of their use to nonaqueous redox reactions in the present investigation also proved conclusively that the glass electrode can be used as a reference electrode satisfactorily.

The behaviour of antimony electrode, another p_H electrode, as reference electrode in electron transfer reactions, is somewhat complicated because it can exist in several oxidation states. The usual electrodes that are normally employed for such purposes are expected to correspond to antimony-antimony trioxide. However, antimony can attain Sb^{5+} and Sb^{4+} states of valency according to the environment. If it can remain in one stable state, one can expect it to act as a constant potential generator and function as an ideal reference electrode. But in electron transfer reactions the antimony electrode is susceptible to change from one valency state to another during the progress of the reaction. In oxidizing solutions the antimony electrode, which normaly maintains trivalent state when exposed to air, may attain a higher valency state while in reducing solutions it reverts back to lower state of oxidation. It has been reported[2] that the reagent consumed, either oxidant or reductant to bring about this change in valency state is very small (less than 0.02 ml of 0.05 N) for a fairly large electrode surface used in the potentiometric work. It can be seen from the potentiometric titration curve of potassium iodide with ammonium nitrato cerate using antimony reference electrode (curve *2a*), that in the initial stages the potential decreases and then follows the regular pattern. The iodine liberated is likely to be consumed by the antimony electrode which then changes from trivalent to higher valency state. With the attainment of higher valency state the reference couple potential is likely to be increased, consequently the difference between platinum indicator electrode and antimony reference electrode falls. Thus there would appear a lowering of potential in the initial stages, due to the change of oxidation states of antimony. The converse should hold good in the reverse type of reaction. This is actually found in the titration of ammonium nitrato cerate with hydroquinone (curve *2c*). In this case after the end point is passed, excess reductant is likely to change the valency state of antimony electrode, from higher to lower state. Consequently, it may be expected here that the potential of the reference electrode decreases and so the difference between platinum and antimony increases. This is exactly the case in the curve *2c* after the end point.

Potassium iodide was chosen as one of the reductants because the iodide-iodine potential has been claimed to be one of the most accurate oxidation-reduction systems to be studied potentiometrically in aqueous systems. As already pointed out, in this present work very sharp end points with corresponding jump in potentials have been observed. The liberated iodine during the oxidation is soluble in the medium and therefore introduces new factors which do not seem to influence the attainment of final end point. Two stages however could be clearly detected from the potentiometric curve obtained by titrating potassium iodide against ammonium nitrato cerate in nonaqueous media. Further investigations are in progress to elucidate fully this unusual behaviour.

The results of the potentiometric titrations of ammonium nitrato cerate with hydroquinone agree satisfactorily well with the values obtained using redox indicators such as ferroin in nonaqueous media[6].

Summary

Potassium iodide and hydroquinone can be estimated potentiometrically in nonaqueous medium using ammonium nitrato cerate as oxidant. A platinum indicator electrode coupled with either a glass electrode or an antimony electrode as reference electrode, can be used in nonaqueous medium satisfactorily, for following the potentiometric titration. Direct potentiometric titration of xanthate with ammonium nitrato cerate in nonaqueous medium yields slightly lower values than the actual values in presence of platinum indicator electrode.

Zusammenfassung

Kaliumjodid und Hydrochinon können in nichtwäßrigem Medium mit Ammoniumnitratocerat als Oxydationsmittel potentiometrisch bestimmt werden. Dabei wird eine Platin-Indicatorelektrode und eine Glas- oder Antimon-Bezugselektrode mit gutem Erfolg benutzt. Die direkte potentiometrische Titration von Xanthat mit Ammoniumnitratocerat in nichtwäßrigem Medium gibt mit der Platin-Indicatorelektrode etwas zu niedrige Werte.

Acknowledgement. The authors wish to express their grateful thanks to Prof. M. R. A. Rao for his keen interest in the work.

References

[1] Ball, T. R., W. B. Schmidt and K. S. Bergstresser: Ind. Engng. Chem., anal. Edit., **6**, 60 (1934); cf. Z. analyt. Chem. **103**, 290 (1935). — [2] Bishop, E.: Analyst **78**, 149 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 33 (1955). — [3] Erdey, L., and Gy. Rady: Acta chim. Acad. Sci. hung., **15**, 81 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **166**, 127 (1959). — [4] Lykken, L., and F. D. Tuemmler: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 67 (1942); cf. Z. analyt. Chem. **129**, 73 (1949). — [5] Rao, G. Prabhakar and A. R. Vasudeva Murthy: Z. analyt. Chem. **177**, 86 (1960). — [6] Rao, G.

Prabhakar and A. R. Vasudeva Murthy: Z. analyt. Chem. **180**, 169 (1961). — [7] Tomíček, O., and A. Heyrovský: Chem. Listy **44**, 245 (1950). — [8] Tomčíek, O., A. Stodolová and M. Herman: Chem. Listy **47**, 516 (1953); cf. Z. analyt. chem. **142**, 56 (1954). — [9] Tomíček, O., and J. Valcha: Chem. Listy **44**, 283 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 215 (1952/53).

Dr. A. R. Vasudeva Murthy D. Sc., Dept. of Inorganic & Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore 12 (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. R. Weiner, *Die galvanische Verchromung. Leitfaden für die moderne Glanz- und Hartverchromung.* 182 Seiten mit 52 Abb. und 18 Tabellen. (6. Band der „Schriftenreihe Galvanotechnik"). Preis in Halbleinen DM 16,50. Für Bezieher aller Bände dieser Reihe Vorzugspreis von DM 14,50. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ.

Die Schrift gibt eine gute Einführung in die Theorie und Praxis der technischen Verchromung. Analytische Methoden zur Untersuchung von Badzusammensetzungen, Elektroden, Metallauflagen usw. werden nicht gegeben. Die Abschnitte über die Zusammensetzung der Elektrolyte, über Fremdstoffe und Fehlermöglichkeiten bei der Verchromung sind aber zweifellos auch für den Analytiker wertvoll. Das Buch kann daher als Ergänzung der analytischen Literatur gute Verwendung finden. W. Schneider

Luft. *Die Bestimmung kleiner Mengen Nitrat, die im Wasser und in der Luft als Verunreinigung enthalten sind,* führen P. W. West und G. L. Lyles[1] auf colorimetrischem Wege *mit Chromotropsäure* (4,5-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure) aus. Die entstehende Verbindung hat ein Absorptionsmaximum bei 357 nm und ein kleineres bei 415 nm. Die Farbe ist nach 2 min entwickelt und bleibt 96 Std bestehen. Br^-, BrO_3^-, ClO_3^-, Ti^{3+}, Ti^{4+} stören bei einem 100fachen molaren Überschuß erheblich, Be^{2+}, Bi^{3+}, JO_3^-, J^-, Fe^{2+}, Fe^{3+}, MoO_4^{2-} und Ru^{3+} etwas, die anderen, üblicherweise vorkommenden Ionen nicht. — *Analysenvorschriften. Wasser.* 3 ml der Probe füllt man im 10 ml-Meßkolben mit der Reagenslösung (siehe unten) zur Marke auf, verdünnt nach dem Abkühlen wieder zur Marke und mißt die Extinktion bei 357 nm gegen eine Lösung der Reagentien. — *Luft.* Man leitet mindestens 20 l Luft durch 7 ml der Reagenslösung, verdünnt im Meßkolben mit Wasser auf 10 ml und verfährt weiter wie oben. In beiden Fällen entnimmt man die Werte einer Eichkurve, wobei für Konzentrationen von 0—0,8 ppm und 1—5 ppm Nitrat gesonderte Kurven aufgestellt werden sollen. — *Reagenslösung.* Zur Reinigung der käuflichen Chromotropsäure salzt man eine gesätt. Lösung ihres Natriumsalzes 2mal mit festem Natriumsulfat aus. Dann löst man so viel des Salzes in konz. Schwefelsäure, daß man eine 0,1%ige Lösung erhält, gibt zu 10 ml dieser Lösung 1 ml konz. Salzsäure und bringt das Volumen mit konz. Schwefelsäure auf 100 ml.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 227—232 (1960). Coates Chem. Lab., Univ. Baton Rouge, La. (USA). G. Denk

Staubteilchen von Fluoriden oder komplexen Fluoriden in der Luft können nach B. J. Tufts[1] mikroskopisch als *Bleichlorfluorid* nachgewiesen werden. Zur *Darstellung der Reagenslösung* wird 1 Teil 10%ige NaCl-Lösung mit 3,2 Teilen 10%iger Bleinitratlösung gemischt und filtriert. Der p_H-Wert der Lösung soll etwa 5 betragen. Die Staubteilchen werden auf einem Membranfilter gesammelt. Das Filter wird dann in einer Petri-Schale 5 min auf die Oberfläche einiger Milliliter der Reagenslösung und dann 2 min auf dest. Wasser gelegt und anschließend im Exsiccator getrocknet. Die dabei entstehenden Bleichlorofluoridteilchen zeigen unter dem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Niccols eine charakteristische Form. Die Teilchen haben einen Durchmesser von mindesten 10 μ, sie sind von mitgefälltem Bleisulfat leicht zu unterscheiden. Nicht ganz so leicht ist die Unterscheidung von Bleiphosphat. Im Gegensatz zum Chlorofluorid werden die Teilchen bei abnehmender Beleuchtungsstärke schwächer aufgehellt. Ein Vergleich mit bekannten Mischungen empfiehlt sich. — Liegen unlösliche Fluoride vor, so wird der p_H-Wert der Reagenslösung mit Essigsäure auf 2,5 gebracht. Das Filter bleibt dann $^1/_2$—1 Std auf der Reagenslösung liegen. Sind lösliche Carbonate anwesend, so wird das Filter erst 1 Std in einige Tropfen Salzsäure gelegt. Dabei entweicht das CO_2, während das Fluorid nicht angegriffen wird. Unlösliche Carbonate und Halogene stören nicht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 209—214 (1960). Cloud Physics Lab., Dep. of Meteorology, Univ. Chicago (USA). G. Denk

Zur gaschromatographischen Bestimmung von geringen Mengen Wasserstoff in Helium verwenden A. A. Dackevič, L. P. Žigačeva, G. V. Krasnova, M. D. Lapickaja, A. G. Latuchova und M. B. Mošinskaja[1] eine 6 m lange Trennsäule (6 mm ⌀), gefüllt mit Aktivkohle „SKT". Als Trägergas wird Luft mit einem Druck von 1,5 at verwendet. (Gerät und Detektor wurden in einer früheren Arbeit beschrieben[2]). Bei einer Probenmenge von 1 ml beträgt die Erfassungsgrenze 0,5% H_2, läßt sich jedoch durch größere Probevolumina bis auf 0,05% herabsetzen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1082—1083 (1960) [Russisch]. Allunions-Inst. f. Erdölgeologie, Naturgasverbrennungswerk, Moskau (UdSSR). — [2] Dackevič, A. A., A. A. Žuchovickij und N. M. Turkeltaub; Zavodskaja Laborat. **25**, 211 (1959). H. Wunderlich

Kleine Stickstoffbeimengungen ($C_{N_2} \leq$ — 0,1—0,2%) in Argon bestimmen V. I. Dianov-Klokov und V. A. Saltykova[1] spektrometrisch auf Grund der Zweistrahlenmethode, bei der der durch die Entladung erzeugte Lichtstrom durch zwei Filter F_1 und F_2 gelenkt wird. Diese beiden zu vergleichenden Lichtströme treffen auf Photovervielfacher, und der entstehende Photostrom wird verstärkt. Da das Verhältnis der Intensitäten der beiden Lichtströme vom Gasdruck im Entladungsraum abhängt, muß dieser konstant gehalten werden. Zur Messung der Stickstoffbande (3998 Å) dient das Interferenzfilter F_1 mit $\lambda_{max} = 3900$ Å und $\Delta\lambda_{1/2} = 150$ Å. Das Filter F_2 aus Glas, durchlässig für den Bereich $\lambda \lesssim 4200$ Å, dient zur Verstärkung (Hervorhebung) der Abhängigkeit zwischen dem Intensitätsverhältnis der Photoströme und der Stickstoffkonzentration im Gemisch. Die Stickstoffbanden im Bereich $\lambda \gtrsim 6000$ Å, stören nicht, da bei dieser Wellenlänge die Empfindlichkeit der Photovervielfacher äußerst klein ist. Die zu bestimmenden Konzentrationen an Stickstoff findet man auf Grund von mit Standardgemischen aufgestellten Eichkurven. Die Anwesenheit von $\gtrsim 0{,}1\%$ O_2 stört die Bestimmung nicht.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, H. 10, 1124—1126 (1960) [Russisch]. Inst. org. Verbindungen, Akad. Wiss. UdSSR. O. Gautsch

Die Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel in Stadtgas und ähnlichen Gasen nach einer neuen Verbrennungsmethode beschreibt K. GÜNTHER[1]. *Bestimmung.* Mit Hilfe der am Absorptionsteil eines Verbrennungsapparates nach GROTE-KREKELER angeschlossenen Wasserstrahlpumpe wird Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 l/Std durch die Apparatur gesaugt. Der Brenner befindet sich zunächst außerhalb der Apparatur. Das an der Brennerdüse ausströmende Gas wird entzündet und der Brenner bei einem definierten Zählerstand in das Verbrennungsrohr eingesetzt. Bei einem Vordruck von etwa 100 mm WS bildet sich eine etwa 15 mm lange Flamme aus. Nach Verbrennung von genau 2 l Gas innerhalb von 5—10 min wird der Brenner aus dem Rohr gezogen, die vorgelegte Absorptionsflüssigkeit, 50 ml 3%ige Wasserstoffperoxidlösung, in ein Becherglas übergeführt und die Vorlage sowie der vordere Teil des Verbrennungsrohres mit 3mal 50 ml doppelt dest. Wasser gespült. Absorptionsflüssigkeit und Spülwasser werden vereinigt und mit 0,01 n Natronlauge konduktometrisch titriert, wobei auf Temperaturkonstanz während der Titration zu achten ist. Als Tauchelektroden dienen blanke Platinbleche von je 1 cm^2 Größe in einem Abstand von 2 cm. Platinierte Platinelektroden sind wegen der auftretenden katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxides nicht geeignet. Da die vorgelegte Wasserstoffperoxidlösung schwach sauer reagiert, ist jeweils der Blindwert zu ermitteln und von dem Gesamtverbrauch an Natronlauge abzuziehen. — Ist eine „direkte" Bestimmung an Ort und Stelle mit vorgeschalteter Gasuhr nicht möglich, sondern die Entnahme mit Gassammelgefäßen und Untersuchung im Laboratorium erforderlich, so erfolgt die Untersuchung nach der „indirekten" Methode. Hierbei wird das Probegas mit Hilfe eines Stickstoff-Aspirators in die Verbrennungsapparatur gespült. Der Quarzbrenner ist in diesem Falle gegenüber der „direkten" Methode leicht modifiziert. An Hand von Beleganalysen wird die befriedigende Reproduzierbarkeit der neuen Verbrennungsmethode nachgewiesen. Bei der „direkten" Methode beträgt die Abweichung etwa $\pm 1\%$ vom Mittelwert, bei der „indirekten" Methode etwa $\pm 2\%$. Vergleichsbestimmungen des organischen Schwefels nach der neuen Schnellverbrennungsmethode und nach der Standardmethode (ausgeführt im Schwefelbestimmungsapparat Ausführungsform „Modell Ruhrgas[2]") zeigen eine befriedigende Übereinstimmung und beweisen die Leistungsfähigkeit der neuen Methode.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 326—329 (1960). Zentrallaboratorium der Berliner Gaswerke (Gasag). — [2] ROELEN, O., u. W. FEISST: Brennstoff-Chem. **15**, 187 (1934); vgl. diese Z. **109**, 192 (1937). O. ABEL

Die Bestimmung von Sulfid (Schwefelwasserstoff) und Cyanid in Gasen, in Luft oder in industriellen Abwässern gründet M. WROŃSKI[1] auf die Tatsache, daß die alkalische blaugefärbte Lösung von Thiofluorescein, die unter der Einwirkung von Quecksilber- bzw. Silbersalzen entfärbt wird, durch Zufügen von Sulfiden oder Cyaniden wieder ihre ursprüngliche blaue Färbung erhält. Silbersalze reagieren empfindlicher und sind daher dem früher[2] empfohlenen Quecksilber vorzuziehen. Das Verfahren liefert Resultate, die mit etwa $\pm 3\%$igem relativem Fehler reproduzierbar sind. — *Analysenvorschrift.* Für die gesonderte Bestimmung von H_2S bzw. HCN werden 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit Gehalten von 0,5—2 μg H_2S bzw. 1—7 μg HCN mit 5 ml Reagens (siehe unten) versetzt und mit Wasser auf 12—25 ml verdünnt. Nach 2 min wird die Extinktion im Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 57 gemessen. Der Gehalt an H_2S bzw. HCN wird einer gleichartig gewonnenen Eichkurve entnommen. — Zur Bestimmung von H_2S und HCN nebeneinander verfährt man ebenso, gibt der Lösung aber nach Messung der Extinktion 1 Tr. 37%igen Formaldehyd zu und

mißt die Extinktion nach 10 min nochmals. Der zuerst gefundene Extinktionswert entspricht der Summe Sulfid + Cyanid, während der zuletzt erhaltene Wert den Gehalt an Sulfid ergibt, da HCN durch Formaldehyd gebunden bleibt und die dadurch freigesetzte Menge Silber eine zusätzliche Entfärbung der Reaktionslösung bewirkt. — *Das Reagens* wird erhalten, indem man zu 50 ml $2 \cdot 10^{-4}$ n Silbernitratlösung in kleinen Portionen die durch Filtrieren geklärte Lösung von 5 mg Thiofluorescein in 50 ml 0,1 n Ammoniak bis zum Auftreten einer beständigen blauen Färbung zufügt. Anschließend versetzt man noch mit 20 ml 0,1 n Ammoniak und verdünnt mit Wasser auf 500 ml. Bei Aufbewahrung in dunklen Flaschen ist das Reagens wochenlang beständig. — Bei der Untersuchung von Gasen leitet man die zu untersuchende Gasprobe durch drei hintereinandergeschaltete Waschflaschen, die mit je 10 ml der betreffenden Absorptionsflüssigkeit beschickt sind. Als Absorptionslösung für H_2S dient eine Lösung von 5 g Ammoniumcarbonat und 2 g Natriumarsenit in 1000 ml. Absorptionslösung für HCN ist 0,1 n Natronlauge. Nach Beendigung der Absorption, die nicht über 20 min dauern soll (sonst Verluste von bis zu 3% Sulfidschwefel durch Oxydation), werden die Gehalte an den gesuchten Substanzen in jeder Waschflüssigkeit gesondert wie beschrieben ermittelt; die gefundenen Werte werden dann summiert.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 457—460 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. chem. Technol., Univ. Łódź (Polen). — [2] Wroński, M., u. B. Philipp: Faserforsch. u. Textiltechn. **9**, 36 (1958). M. Hřivnáč

Für die Erfassung der Gase in Metallen bedienen sich Ju. A. Kljačko und O. D. Larina[1] der anodischen Auflösung der Probe in einer besonders entwickelten Apparatur. Der Kathodenraum ist sorgfältig vom Anodenraum getrennt, damit keine Verunreinigung durch an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoff eintreten kann. Die Anordnung besteht aus dem Elektrolysengefäß (1 l Fassungsvermögen je Elektrodenraum) und dem Gasanalysator (Bild der Apparatur in der Originalarbeit). Als Elektrolyt wurde eine wäßrige Lösung von 150 g Kochsalz und 25 g Seignettesalz/l verwandt; die Stromdichte betrug 0,6 A/cm². Potential, Temperatur und p_H-Wert wurden während der Elektrolyse laufend kontrolliert, eine Sauerstoffabscheidung an der Anode fand nicht statt. Ein Wasserstoffverlust infolge Auflösung im Elektrolyten wurde nicht beobachtet; bei Verwendung eines mit Wasserstoff gesätt. Elektrolyten wurden keine höheren Wasserstoffwerte als vorher gefunden. Auf Grund massenspektrometrischer Untersuchungen (Anreicherung des Elektrolyten an schwerem Wasser) wurde sichergestellt, daß die gefundene Gasabscheidung aus dem Metall und nicht aus dem Lösungsmittel stammte. Untersucht wurden Proben von Armco-Eisen, unlegiertem Stahl (0,12% C) und Chrom-Nickelstahl 18/10. Eine metallkundliche Deutung der gefundenen Ergebnisse wird versucht und die Berechtigung des Verfahrens ausführlich diskutiert.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1047—1051 (1960) [Russisch]. Zentrales Forsch.-Inst. f. Schwarzmetallurgie (UdSSR). S. Eckhard

Die spektrochemische Bestimmung von Antimon in binären Bleilegierungen im Konzentrationsbereich von 0,3—15% behandeln E. Asensi-Alvarez-Arenas und A. Sampedro-Piñeiro[1]. Die Verff. benutzen für ihre Untersuchungen einen Littrow-Spektrographen großer Dispersion von Hilger, mit dem die Spektren der Pb-Sb-Legierungen in point-to-plane-Anordnung mit Feussner-Funken, 12 kV, 1,95 pF, 0,08 mH bei 10 sec Vorfunk- und 30 sec Belichtungszeit aufgenommen werden. Die Untersuchungen erstrecken sich speziell auf die Größe des mittleren prozentualen Fehlers bei Verwendung von Nickel- und Graphitgegenelektroden. Zur Bildung von Analysenlinienpaaren werden dabei nicht nur Pb- und Sb-Linien

miteinander gekoppelt, sondern auch Ni- und Sb-Linien. Weiterhin wird die *Beeinflussung der Eichkurven* und der Analysenwerte durch die Anwesenheit *von Zinn* als 3. Legierungspartner untersucht. Im Konzentrationsbreich über 0,3% und unter 2% bewährten sich am besten die Analysenlinie Sb I 2598,06 mit den Referenzlinien Pb II 2628,26 oder Ni I 2943,91 und von 2—15% die Analysenlinie Sb I 3029,81 mit den Referenzlinien Pb I 2833,07 oder Ni 3037,93 und die Analysenlinie Sb I 3267,50 mit den Referenzlinien Pb 3220,34 und Pb 2833,07 oder Ni I 3243,06. Bei Zusatz von 5% Zinn als 3. Partner beobachtet man eine geringere Steigung der Eichkurven, die sich im Bereich von 8—10% Sb mit den ungestörten Eichkurven schneiden. Bei steigenden Zinngehalten zwischen 2,34 und 14,17% sind die gestörten Eichkurven steiler als die ungestörten. Die Schnittpunkte wandern von 0,5 bis etwa 6% Sb.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B **56**, 289—296 (1960). Inst. Nacional Técnica Aeronáutiea „Esteban Terrabas" u. Inst. Quím. Física „A. de G. Rocasolano", Madrid (Spanien). J. VAN CALKER

Die Bestimmung von geringen Mengen Kobalt in der Nickel-Chrom-Eisenlegierung Inconel führen W. HAERDI, J. VOGEL und D. MONNIER[1] durch γ-Strahlenspektroskopie aus. Die Substanz wird im Reaktor mindestens 10 Std mit einem Neutronenfluß von $1—2 \cdot 10^{13}$ n/cm²/sec bestrahlt. Gemessen wird anschließend die γ-Strahlenemission von ^{60}Co. Das verwendete Energiemaximum der ausgesandten γ-Strahlen beträgt 1,33 MeV, es liegt sehr nahe dem von ^{58}Co (0,81 und 1,35 MeV), welches aus Nickel gebildet wird. Bis zu einem 200fachen Überschuß stört aber trotzdem Nickel die Kobaltbestimmung nicht wesentlich, bei größeren Mengen muß ein Korrekturfaktor (0,0209) angebracht werden. Auch ^{59}Fe stört (1,29 MeV), wenn ein mehr als 60facher Überschuß an Eisen vorliegt. — Die Analyse kann direkt mit 0,1—3 mg der festen Legierung unter Verwendung eines Natriumjodidkristalls durchgeführt werden. Es können aber auch 0,5—1 mg der Probe in Königswasser gelöst werden. Nach dem Abrauchen der Salpetersäure wird die 9 n salzsaure Lösung über den Ionenaustauscher Dowex 1-x8 gegeben und das festgehaltene Kobalt anschließend mit 4 n Salzsäure eluiert. Die Lösung wird auf 4 ml eingeengt und dann mit thermischen Neutronen aktiviert. Die Werte stimmen gut mit den spektrophotometrisch als Nitroso R-Salz gemessenen überein. Die Nachweisgrenzen in Mikrogramm betragen für ^{59}Fe 108, ^{60}Co 0,18, ^{58}Co 3,60 (1,35 MeV) bzw. 7,5 (0,81 MeV).

[1] Helv. chim. Acta **43**, 1585—1595 (1960). Lab. Chim. Minérale, Chim. Analyt. et Microchim. Univ. Genf (Schweiz). G. DENK

Die radiochemische Bestimmung von Strontium in Mineralien und biologischem Material beschreiben B. A. LOVERIDGE, R. K. WEBSTER, J. W. MORGAN, A. M. THOMAS und A. A. SMALES[1]. Die Neutronenaktivierungsanalyse und die Isotopenverdünnungsmethode werden als universell anwendbare Methoden untersucht. Bei der Bestrahlung im Neutronenstrom entstehen die Isotope ^{89}Sr und ^{87}Sr gemäß den Kernreaktionen: ^{88}Sr (n, γ) ^{89}Sr; ^{89}Sr $\rightarrow$ ^{89}Y bzw. ^{86}Sr (n, γ) ^{87m}Sr $\rightarrow$ ^{87}Sr. Das längerlebige ^{89}Sr (54 d) wird für die Sr-Analyse in *Erzen* und *Mineralen*, die eine schärfere Abtrennung störender Radionuklide (Ca) nötig macht, das kurzlebige ^{87m}Sr (2 · 7 Std) für die Sr-Analyse in *pflanzlichem* und *tierischem Material* empfohlen. Störende Elemente, die nach Neutronenbestrahlung Sr-Isotope liefern, sind U, (Pu), Th, Zr und Y. Die vernachlässigbaren Mengen sind in Gewichtsteilen Sr wiedergegeben: bei ^{89}Sr: U: 0,0009, Zr: 180, Y: 3 · 3; bei ^{87m}Sr: U: 0,00055, Th: 0,4, Zr: 750, Y: 250. Ausführliche Arbeitsvorschriften sind im Original angegeben. — An *Gräsern*, *Milchpulver*, *Knochenasche*, *Erdproben*, *Mineralen* u. a.

wurden die einzelnen Methoden getestet. Sie ergaben gute Übereinstimmung (2—3% Fehlerbreite). Die einzelnen Ergebnisse sind tabellarisch im Original zusammengefaßt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 154—171 (1960). Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England). R. Hönigschmid-Grossich

Thoriumbestimmung in Mineralien. *Eine direkte spektroskopische Bestimmung des Thoriums in Mineralien* wird von O. Brieux de Mandirola[1] beschrieben. Man mißt mit einem Hilger-Quarzspektrographen E 492 mit 10 μ Spaltbreite im Bereich von 2800—5000 Å. Die Kathode besteht aus reinem Graphit; die Anode ist eine Kraterelektrode aus Graphit, in die die mit Bariumnitrat gemischte Standardprobe bzw. ein Gemisch der zu untersuchenden Probe mit Bariumnitrat im Verhältnis 1:12 eingefüllt wird. Der Abstand der Elektroden beträgt 2 mm, die Belichtungszeit 150 sec bei 10—15 Å und 120 sec bei 15—17 Å. Während der 1. Periode destilliert der Großteil der störenden Elemente (Pb, Dy, Tb, Ce, Pr und U) ab. Während der 2. Periode werden die Aufnahmen gemacht. Als Analysenlinie dient Th 4019,14. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,5%, die Reproduzierbarkeit $\pm 8{,}7\%$, der maximale prozentuale Fehler $\pm 20\%$.

[1] An. Asoc. quím. argent. **47**, 269—274 (1959). Lab. Espectroscopia Optica, Comision Nacional De Energia Atomica, Buenos Aires (Argentinien).

Irmgard Pfitzer

Zur Röntgenfluorescenzspektrometrie von Thorium in Mineralien haben J. Bermúdez-Polonio, F. de la Cruz-Castillo und R. Fernández-Cellini[1] ein „Norelco" Philips-Röntgenfluorescenzspektrometer in Verbindung mit einem Geiger-Zähler benutzt. Die Konzentration des Thoriums wird an Hand einer Eichkurve (Prozentgehalt ThO_2 gegen die Strahlenintensität der Th $L_{\alpha 1}$-/Se $K_{\beta 1}$-Linie aufgetragen) bestimmt. Selen wird als der beste innere Standard ermittelt. Die Proben werden hergestellt aus Thoriumoxid, vermischt mit Fe-, Al- und Si-Oxiden (3:1:1). Auf 4 g Probe werden 0,08 g des inneren Standards, bestehend aus einer Mischung von 10% Selenoxid in SiO_2 zugesetzt. Die Mischung wird homogenisiert und in einem mechanischen Achatmörser pulverisiert. — Die mittlere Abweichung beträgt 3,5% bei 0,05% ThO_2 und 2% bei 0,4% ThO_2.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **56**, 569—578 (1960). Irmgard Pfitzer

Die Röntgenfluorescenzspektrometrie von Uran in Mineralien führen J. Bermúdez-Polonio, F. de la Cruz-Castillo und R. Fernández-Cellini[1] mit einem „Norelco" Philips-Röntgenfluorescenzspektrometer durch. Zur Auswertung wird die Intensität der Uran-$L_{\alpha 1}$-Spektrallinie bezogen auf die entsprechende Strontium-K_α-Linie herangezogen. Beide werden mit einem Scintillationszähler gemessen. Sr hat sich als günstigster innerer Standard erwiesen. Die U_3O_8-Probe wird mit SiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 (3:1:1) gemischt und 0,1 g $SrCO_3$ (28% in SiO_2) auf je 2 g der Probe zugesetzt. Das Gemisch wird 15 min im mechanischen Achatmörser pulverisiert. Bei einer Konzentration von 0,1% U_3O_8 (unterste Grenze) wird eine Standardabweichung von 5,1% und bei 0,5% U_3O_8 eine solche von 2,2% erhalten.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **56**, 579—588 (1960). Irmgard Pfitzer

Für die Bestimmung der Natriumionenkonzentration von Bodenlösungen erwiesen sich nach Versuchen von J. di Gleria und K. Darab[1] Glaselektroden als geeignet. Es wurde festgestellt, daß das Potential von Glaselektroden in reinen Natriumchlorid-, Natriumsulfat- und Natriumhydrogencarbonatlösungen mit dem Logarithmus der Natriumionenaktivität im linearen Verhältnis steht, aber das Asymmetriepotential verschiedener Glaselektroden verschieden ist. Anionen

beeinflussen das Potential, daher müssen aus Bodenlösungen Sulfat, Carbonat, Silicat mit Bariumchlorid gefällt und das überschüssige Bariumchlorid mit Ammoniumcarbonat entfernt werden. Man trocknet das Filtrat der Lösung ein, verglüht die Ammoniumsalze, löst den Rückstand in Wasser, füllt auf 100 ml auf und mißt das Potential der Lösung. Magnesium ist auf den Wert des Potentials ohne Einfluß, Kalium erhöht das Potential. Es wird angenommen, daß Kaliumionen das Potential den Natriumionen ähnlich ändern, d.h., daß das gemessene Potential der Summe der Kalium- und Natriumionenkonzentration entspricht, daher ist von diesem Wert die Kaliumkonzentration abzuziehen.

[1] Agrokém. es Talajtan **9**, 261—270 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. für Bodenkunde u. Agrikulturchem. Budapest (Ungarn). J. Plank

Zur Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium in Extrakten von Böden, die mit 1 n Ammoniumchloridlösung gewonnen wurden, verwendet D. J. David[1] die *Atomabsorptions-Spektrometrie*[2]. Der Verf. hat die früher beschriebene Apparatur[3] mit Quarzlinsen zwischen Lichtquelle und Flamme sowie zwischen Flamme und Spektrographenschlitz ausgerüstet und verwendet einen Acetylen-Luftbrenner. Zur Natriumbestimmung dient das Dublett 589,0/589,6 nm, für Kalium das Dublett 766,5/769,9 nm, für Calcium die Linie bei 422,7 nm und für Magnesium bei 285,2 nm. Für Magnesium, Calcium und Natrium wird der Sekundärelektronen-Vervielfacher R.C.A. 1 P 28 und für Kalium der Vervielfacher R.C.A. 1 P 22 benutzt. Zur Analyse werden 200 ml Extrakt aus 10 g Boden ohne vorherige Konzentration verwendet. Eine Verdünnung der Lösungen ist oft erforderlich. Durch Phosphat, Silicat, Aluminium und Sulfat tritt die gleiche Störung wie bei der üblicheren Emissionsspektralanalyse ein. Durch Zusatz von 1500 ppm Strontium läßt sich die Störung ausreichend beseitigen. Es konnten noch 0,1 ppm Na, 0,05 ppm Mg, 0,1 ppm K und 0,2 ppm Ca bestimmt werden.

[1] Analyst **85**, 495—503 (1960). C. S. I. R. O., Div. Plant Industry, Canberra, A. C. T. (Australien). — [2] Walsh, A.: Spectrochim. Acta **7**, 108 (1955). — Russell, B. J., J. P. Shelton u. A. Walsh: Spectrochim. Acta **8**, 317 (1957). — [3] David, D. J.: Analyst **83**, 655 (1958); **84**, 536 (1959); vgl. diese Z. **171**, 304 (1959/60); **178**, 75 (1960). Klaus Brodersen

Für die Serienanalyse von assimilierbarer Phosphorsäure in Böden, besonders in *phosphorarmen Schiefern*, gibt C. Bouvattier[1] Arbeitsvorschriften nach an sich bekannten Methoden. Als Reduktionsmittel für die Molybdatophosphorsäure kann eine 40%ige Lösung von Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure verwendet werden, die im Kühlschrank 2 Wochen beständig ist. Für die Analyse werden 0,2 ml mit 50 ml Wasser verdünnt. 1 ml des Citrat-Bodenextraktes mit höchstens 0,15‰ Phosphorsäure wird mit 3 ml einer Lösung von 10 g Ammoniummolybdat in 1 Liter 0,66 n Schwefelsäure und 1 ml Zinn(II)-chloridlösung versetzt. Nach 15 min wird die Extinktion bei 650 nm gemessen. Bei 10—50 mg Phosphorsäure im Liter betragen die Fehler etwa 1%. — Statt mit $SnCl_2$ kann die Reduktion auch mit Ascorbinsäure durchgeführt werden, deren Lösung mindestens 3 Monate beständig ist. 1 ml des Extraktes mit 2%iger Citronensäure (Höchstgehalt an Phosphorsäure 0,15‰) wird mit 2 ml einer Lösung von 10 g Ammoniummolybdat in 1 Liter 1 n Schwefelsäure und 1 ml Ascorbinsäurelösung (2 g/l) versetzt. Nach dem Durchmischen wird die Lösung 5 min in siedendes Wasser gestellt, rasch abgekühlt und die Lichtabsorption bei 650 nm gemessen. Die durchschnittlichen Fehler betragen 2%. Die Eichkurven werden nach den gleichen Arbeitsweisen aufgestellt. 24 Bestimmungen können in $^1/_2$ Tag ausgeführt werden.

[1] Ann. Inst. nat. Rech. agronom. A. **11**, 221—230 (1960). Station Agronomique, Nantes (Frankreich). G. Denk

Bestimmung von Spuren Ni und Co in Böden. Camuñas, A., E. Mingarra und A. Brú[1] trennen nach dem Säureaufschluß das störende Eisen papierchromatographisch ab und nehmen die Endbestimmung spektrographisch vor. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g der Probe wird mit 2 ml 2 n Salpetersäure 2 Std bei 80° C auf dem Wasserbad behandelt. Dann gibt man 5 ml 2 n Salpetersäure und schließlich 5 ml Salzsäure zu. In einigen Fällen ist noch eine Na-Bisulfatschmelze (2 min) notwendig. Zur Papierchromatographie werden 0,05 ml der Lösung auf Whatman-Papier Nr. 1 von 2,5 cm Breite und 10 cm Länge aufgetragen, mit Luft getrocknet und mit Ammoniak bedampft und dann mit einer 65%igen wäßrigen Pyridinlösung aufsteigend chromatographiert. Die Ni und Co enthaltenden Banden werden ausgeschnitten und verascht. Der Rückstand wird mit 0,05 ml 2 N Salpetersäure, die 20 μg/ml Molybdän enthielt, behandelt. Die quantitative Analyse wird spektrographisch auf Pt-Elektroden durchgeführt. Nach dieser Methode wird eine Empfindlichkeit von 0,01 μg/ml erreicht.

[1] An. Soc. esp. Fis. Quim., Ser. A, **56**, 121—124 (1960). Instituto de Optica „Daza de Valdes". Junta de Energia Nuclear. Laboratorio de Mineralogia. Madrid.

Irmgard Pfitzer

Über die radiometrische Kaliumbestimmung in der Betriebskontrolle der Herstellung von Vanadiumkontaktmasse und von Kaliumpermanganat berichten K. Martínek und J. Gottfried[1] im Anschluß an frühere Veröffentlichungen[2]. Kaliumgehalte von 10—40% können direkt in der festen zur Analyse gelangten Probe (ohne Vorbehandlung und ohne Wägung der Probe) mit einem durchschnittlichen Fehler von 1—2% relativ rasch und einfach ermittelt werden. Die Aktivität der zu untersuchenden Proben wird in einer sogenannten „gesättigten Schicht" auf dieselbe Weise, wie früher[2] beschrieben, gemessen. Die Eichung erfolgt unter den gleichen Bedingungen mit Standardproben, deren Zusammensetzung der Zusammensetzung der zu analysierenden Materialien möglichst angepaßt werden soll. Die Partikel der zur Analyse gelangten Proben sollen nicht größer sein als 0,5 · 0,5 · 1,0 cm. — Die Kaliumbestimmung in der Vanadiumkontaktmasse (Ermittlung des Mengenverhältnisses $K_2O : V_2O_5$) bereitet keine Schwierigkeiten. Die Rohstoffe, die für die Herstellung der Masse in Betracht kommen (Kieselgur, Gips, Vanadiumpentoxyd und Kaliumhydrogensulfat) weisen, mit Ausnahme von $KHSO_4$, keine eigene Aktivität auf. Störungen durch die HSO_4^-- bzw. $S_2O_7^{2-}$-Ionen werden durch die Verwendung von $KHSO_4$ als Komponente der Standardproben beim Eichen beseitigt. — Die Kaliumbestimmung in dem Manganschmelzgut (Ätzkali und Braunstein als Komponenten) ist dadurch erschwert, daß das Ätzkali der zu untersuchenden Probe das Glas der Meßröhre angreift und in das Kristallgitter des Glases eintritt, was ein ständiges Anwachsen der Impulszahl des Untergrundes zur Folge hat. Diese Schwierigkeit wird durch die Bedeckung des Meßrohrs mit einem Gummischutzbelag beseitigt. — Die radiometrisch ermittelten Kaliumgehalte stimmen mit den Resultaten der gewichtsanalytischen Phenyloboratmethode und des flammenphotometrischen Verfahrens auf etwa $\pm$ 2% relativ überein.

[1] Chem. Průmysl **10**, 529—530 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.inst. f. anorg. Chem., Ústí n. L. (ČSSR). — [2] Martínek, K., u. J. Gottfried: Chem. Průmysl **10**, 192, 300 (1960); vgl. diese Z. **179**, 229 (1961).

M. Hřivnáč

Zur polarographischen Bestimmung von Kupfer, Zink und Chrom nebeneinander in Katalysatoren verwenden E. T. Saranča und M. G. Dzubenko[1] 1 n Natronlauge als Grundelektrolyt. Dabei ergeben sich folgende Halbstufenpotentiale (gegen die Quecksilberanode): Cu —0,3 V; Cr —0,8 V; und Zn —1,35 V. Die Stufenhöhen sind proportional der Konzentration bei allen drei zu bestimmen-

den Metallen. — 0,1—0,15 g der Probe werden in 2—3 ml 35%iger Salpetersäure gelöst und bis zur Trockne eingeengt, wobei Chrom zum Chromat oxydiert wird. Dann nimmt man mit 10 ml heißem Wasser und 0,5 ml 35%iger Salpetersäure auf, filtriert nach kurzem Aufkochen und füllt mit Wasser zu 100 ml auf. In die Meßzelle gibt man 1 ml der Lösung, 2 ml 1 n Natronlauge und 1 ml einer 0,01%igen Gelatinelösung. Nach 5 min Entlüften wird das Polarogramm aufgenommen, dessen Auswertung mit Hilfe von Eichkurven erfolgen kann. Der relative Fehler bei Gehalten von 0,15—0,8 mg/ml ist für jedes der drei Elemente kleiner als 4%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1077—1078 (1960) [Russisch]. Chem. Kombinat Lissyčansk (UdSSR). H. Wunderlich

Die Oberflächengröße von sauren Aluminiumoxid-Silicagel-Mischkatalysatoren (Crack-Katalysatoren) läßt sich nach einem von H. A. Benesi[1] angegebenen Verfahren säulenchromatographisch auf Grund der Adsorption von Methylrot aus 0,6%iger benzolischer Lösung bestimmen. Das Probenmaterial mit einer Korngröße von 60—325 mesh wird zunächst 2 Std lang auf 550° C erhitzt. Eine abgewogene Menge davon wird unmittelbar nach dem Erhitzen unter Rütteln in eine Capillarkolonne von 250 mm Länge und 2 mm lichter Weite eingefüllt, die am oberen Ende in ein 15 ml fassendes Reservoir übergeht und mit einem Kugelschliff versehen ist, an welchen beim Arbeiten mit Überdruck eine Stickstoff-Druckflasche angeschlossen werden kann. In die vorbereitete Säule läßt man nun — gegebenenfalls unter Stickstoffdruck — 5 ml einer 0,06%igen Lösung von Methylrot in gereinigtem Benzol durch die Säule fließen. Das Methylrot ist durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol zu reinigen. Sobald die Lösung vollständig in die Säule eingedrungen ist, mißt man die Länge der gefärbten Zone (bei starker Adsorption — Zonenlänge unter 30 mm — verwendet man mehr Methylrotlösung, bei schwacher Adsorption — Belegung der ganzen Säule — entsprechend weniger). Aus der Länge l der gefärbten Zone, der Gesamtlänge L der Säulenfüllung, der Katalysatoreinwaage g, der Konzentration c (g/l) und dem eingesetzten Volumen V (ml) der Methylrotlösung sowie aus dem Molekulargewicht M des Methylrots erhält man mit $c \cdot V \cdot L/M \cdot l \cdot g = n$ die Anzahl n der an einem Gramm des Katalysators adsorbierten Millimole Methylrot. Die so erhaltenen Werte sind nach den Untersuchungen des Verf. den mit der B.E.T.-Methode gemessenen Oberflächengrößen proportional, solange die Porendurchmesser im Probenmaterial zwischen 40 und 140 Å liegen. Der Proportionalitätsfaktor entspricht einer Belegung mit 1,04 μMol Methylrot/m² Oberfläche. Die Meßwerte streuen um $\pm$ 9%. Durch die Vorerhitzung der Proben werden die chromatographischen Oberflächenmeßwerte gegenüber den B.E.T.-Werten geringfügig vermindert. Der angegebene Proportionalitätsfaktor gilt nicht für basische Magnesiumoxidkontakte. Hier wurden wesentlich größere Werte gemessen. Der Verf. schließt daraus, daß das Methylrot über seine Carboxylgruppe an basische Zentren gebunden und nahezu senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, während bei sauren Kontakten eine Bindung zur Azogruppe und deshalb eine zur Oberfläche parallele Anlagerung der Molekel angenommen wird. Die bei reinen Aluminiumoxidkontakten gefundenen, zwischen 0,42 und 1,91 μMol/m² schwankenden Belegungen führt der Verf. auf den amphoteren Charakter des Aluminiumoxids zurück.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1410—1412 (1960). Shell Development Co., Emeryville Calif. (USA). H. Hartkamp

Mikromengen Magnesium in Pflanzen bestimmt E. G. Bradfield[1] spektrophotometrisch als Titangelbkomplex. Die Bedingungen für optimale Ergebnisse wurden genau herausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* 1 g zerriebenes, bei 105° C

getrocknetes Pflanzenmaterial wird in 25 ml konz. Salpetersäure notfalls unter geringem Erwärmen gelöst. Anschließend fügt man 2,5 ml 60%ige Perchlorsäure zu und erwärmt schwach bis zur Nebelbildung. Man vertreibt nun unter Erhitzen den Überschuß Säure, läßt abkühlen, fügt 25 ml Wasser zu, kocht auf, filtriert in einen 100 ml-Meßzylinder (Whatman Nr. 540) und füllt zur Marke mit Wasser auf. In 20—40 ml der Lösung wird mit verd. Ammoniak ein p_H von 3—4 eingestellt. Nun gießt man zur Abtrennung des Phosphats die Lösung auf eine Austauschersäule. Die Säule (50 cm lang, 1,2 cm ⌀) ist am unteren Ende mit einer schwanenhalsartig abgebogenen Capillare verbunden, deren Ende sich 20 cm höher befindet. Die Säule wird bis 19 cm Höhe mit De-Acidite E gefüllt, das folgendermaßen vorbehandelt wird: 150 g Harz werden hintereinander mit 5%iger Sodalösung (3 mal 200 ml), dest. Wasser (3 mal 200 ml), 0,5 n Salzsäure (3 mal 200 ml) und wieder dest. Wasser (3 mal 200 ml) geschüttelt. — Die Analysenlösung wird mit Wasser durch die Säule gewaschen, bis 100 ml Eluat gesammelt worden sind. Nach Durchmischen des Eluats pipettiert man 10 ml in ein graduiertes 25 ml-Röhrchen. Zu 10 ml Magnesiumstandardlösung (0—100 μg Mg) und zur Probe gibt man nun 2 ml Kompensationslösung (3 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + 1 g $NH_2OH \cdot HCl$ + 0,5 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in Wasser gelöst, mit 100 ml Triäthanolaminlösung versetzt, auf 1 l aufgefüllt) und setzt die Röhrchen in ein Wasserbad von 25° C. Zu jeder Lösung gibt man nun 4 ml frisch bereitete Titangelb-Polyvinylalkohollösung und sofort anschließend 4 ml Natronlauge (16 g NaOH in Wasser gelöst, auf 200 ml aufgefüllt) zu. Da die Qualität des Titangelb von Charge zu Charge variiert, muß die benötigte Menge gesondert bestimmt werden: 10 ml Lösungen, die 0 bzw. 100 μg Mg enthalten, werden mit 2 ml Kompensationslösung, 4 ml Titangelblösung (0,005, 0,01, 0,015, 0,02, 0,025 bzw. 0,03% Titangelb in 0,1%iger Polyvinylalkohollösung) und 4 ml Natronlauge versetzt. Nach 30 min wird gemessen und die Differenz der optischen Dichten der beiden Mg-Lösungen gegen die Titangelbkonzentration aufgetragen. Die dem Maximum entsprechende Titangelbmenge wird als 0,1%ige Lösung einer Lösung von 0,2 g PV-Alkohol in 100 ml Wasser zugegeben, dann wird auf 200 ml verdünnt. — Die Analysenprobe wird nach 30 min bei 550 nm spektrophotometrisch gemessen (UNICAM SP 600, 1 cm-Küvetten) und der Mg-Gehalt aus einer Eichkurve bestimmt. Das Harz muß nach 8—10 Durchläufen regeneriert werden, sobald in 5 ml Durchlauf etwa 5 μg P enthalten sind, wie an Hand eines Ammoniummolybdat-Testes geprüft werden kann.

[1] Analyst **85**, 666—670 (1960). Res. Station, Long Ashton, Bristol (England).
R. Hönigschmid-Grossich

Für die colorimetrische Bestimmung des Gesamtschwefels in Pflanzenmaterial gibt M. S. M. Bosman[1] folgende *Arbeitsvorschrift*: Man verrührt 0,5 g des getrockneten und fein gemahlenen Analysenmaterials in einem 100 ml-Becherglas mit 1,5 ml Calciumchloridlösung und 15 ml konz. Salpetersäure, bedeckt das Glas mit einem Uhrglas und erwärmt etwa 10 min lang auf einer Heizplatte, bis das Pflanzenpulver strohgelb geworden ist. Dann versetzt man den Inhalt des Becherglases mit 5 ml verd. Salpetersäure (1:1) und 3 ml Perchlorsäure (D 1,67) und erhitzt das bedeckte Becherglas weiter, bis nach etwa 30 min eine heftige Oxydationsreaktion einsetzt, wobei das Gemisch zunächst dunklere Farbe annimmt und sich dann wieder aufhellt. Nun nimmt man das Uhrglas ab, verdampft zur Trockne und raucht den Abdampfrückstand 2 mal mit je 0,5 ml 25%iger Salzsäure ab. Dann spült man mit warmem Wasser den Rückstand in einen 100 ml-Meßkolben, kocht die Lösung auf, läßt sie auf Raumtemperatur abkühlen und macht sie mit frisch dest. 10%igem Ammoniak gegen Lackmus alkalisch. Nach Durchmischen und 30 min Stehen zum Absitzen des ausgefallenen Calciumphosphates füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert. 20 ml des Filtrates pipettiert man in einen

50 ml-Meßkolben, macht durch Zusatz einiger Tropfen 10%iger Salzsäure lackmussauer und versetzt mit 10 ml 0,01 n Bariumchloridlösung, mischt und läßt über Nacht stehen. Am nächsten Tage gibt man 10 ml 0,01 n Ammoniumchromatlösung zu, alkalisiert mit möglichst wenig Ammoniak gegen Lackmus, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und mischt. Nach 15 min zentrifugiert man den Ansatz 15 min lang bei 2000 U/min, bestimmt die Extinktion des blanken Zentrifugates bei 400 nm und vergleicht mit einer Eichkurve. Auf gleiche Weise läßt sich der Schwefelgehalt von Serum ermitteln (Wertetabelle im Original).

[1] Chem. Weekbl. **56**, 716—717 (1960) [Holländisch]. Inst. Biol. Scheikundig Onderzoek Landbouwgewassen, Wageningen (Holland). K. Söllner

Zur volumetrischen Bestimmung phenolischer Hydroxylgruppen in technischen Ligninen beschreiben M. I. Čudakov und G. D. Georgievskaja[1] eine Modifikation des von J. P. Butler und T. P. Czepiel[2] beschriebenen Verfahrens, die es gestattet, auch in Proben, welche sich nicht in Dimethylformamid lösen, die phenolischen OH-Gruppen mit guter Reproduzierbarkeit zu erfassen. In Dimethylformamid lösliche Proben werden direkt mit Kaliummethylat potentiometrisch titriert. Unlösliche Proben werden 1—2 Std in Dimethylformamid am Rückfluß (mit $CaCl_2$-Rohr, um Eintreten von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden) gekocht und nach Erkalten, ohne vorher zu filtrieren, ebenfalls mit Kaliummethylat wie üblich titriert. Dieses Verfahren eignet sich ebenso zur volumetrischen Bestimmung von Phenolen mit Aldehyd- oder Äthergruppen in 1,2- oder 1,4-Stellung. Resorcin läßt sich nicht titrieren. Verff. geben für 11 Lignintypen den nach dieser Methode ermittelten Gehalt an phenolischen OH-Gruppen an.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 347—352 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Inst. der Hydrolyse- und Sulfitalkoholindustrie Leningrad (UdSSR). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 1468 (1956); vgl. diese Z. **157**, 57 (1957). H. Wunderlich

Papierelektrophoretische und papierchromatographische Untersuchungen an Humussubstanzen führte H. W. Scharpenseel[1] durch. — *Arbeitsweise.* Man verwendet folgende Aufschlußverfahren: *1. Alkalischmelze.* 100 mg Braun- oder Grauhuminsäure schmilzt man in einer Reinnickelbombe nach Wurzschmidt (Jahnke und Kunkel, Stauffen/Breisgau) mit etwa 1 g NaOH und 0,5 g Na-Acetat bei kleiner Flamme 20 min, läßt erkalten, löst mit 50 ml halbkonz. Salzsäure, extrahiert 5mal mit 10 ml Äther im Scheidetrichter und verdampft Äther und wäßrige Phase zur Trockne. Die Ätherphase nimmt man mit 3 ml Äther auf, die wäßrige Phase mit 5 ml Wasser und filtriert. Die wäßrige Phase stellt man auf p_H 2 ein. — *2. Nitrobenzoloxydation.* Man erhitzt 100 mg Braun- oder Grauhuminsäure mit 0,15 ml Nitrobenzol und 2 ml 2 n Natronlauge in einer Wurzschmidt-Bombe unter mehrfachen Schütteln 4 Std lang in einem Ölbad bei 160° C, läßt erkalten und verfährt wie oben. Die wäßrige alkalische Phase säuert man auf p_H 2 an und ätherextrahiert sie nochmals. — *3. Kontinuierliche Butanolextraktion.* Man extrahiert in 0,01 n Natronlauge gelöste Huminsäuren in einem Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Huminsäurelösung 24 Std lang, verdampft das Butanol, nimmt mit 5 ml Äther auf und filtriert. — Für die *Papierelektrophorese* benutzt man die Apparatur nach W. Grassmann, K. Hannig und M. Knedel[2], sowie Papierstreifen von Schl. & Sch. 2043 bMg 1. Als Puffer benutzt man 0,1 m Natriumveronalpuffer p_H 9,6 sowie Phosphatpuffer p_H 8,6. Man appliziert 0,2 ml einer Humuslösung von 100 mg in 20 ml Pufferlösung und trennt 2 Std bei 110 V. — Für die *Papierchromatographie* benutzt man Schl. & Sch. 2043 bMg 1, appliziert 0,1 ml einer Humuslösung von 100 mg in 5 ml Veronalpuffer (p_H 9,6) und entwickelt bei zylindrisch zusammengeklammerten Papierbögen aufsteigend mit folgenden Lösungsmittelsystemen: 1. Wasser-n-

Butanol-Eisessig (250:200:50). Die abgetrennte organische Phase wird mit 10% ihres Volumens an Glykol versetzt. Nach O. T. Schmidt und R. Lademann[3]; 2. m-Kresol-Eisessig-Wasser (250:10:240) nach E. C. Bate-Smith[4]; 3. Wasser-Propanol (85:15) und halbkonz. Essigsäure zur Äquilibrierung nach W. Flaig und T. Breyhan[5] und p-Dimethylaminobenzaldehyd (Ehrlichs Reagens) als Sprühmittel zum Entwickeln der Flecke; 4. Isopropylalkohol-Propanol-Ammoniak-Wasser (50:50:7,5:10), Sprühmittel: Zimtaldehyd in 50%iger alkoholischer 1 n Salzsäure.; 5. n-Butanol-Pyridin-gesätt. NaCl-Lösung (1:1:2) nach R. A. Evans, W. H. Parr und W. C. Evans[6]; 6. m-Kresol-Eisessig-Wasser (50:2:48) nach Bate-Smith[4]; 7. Äthanol-Ammoniak-Wasser (80:4:16) nach A. G. Long, J. R. Quagh und R. J. Stedman[7]; 8. Wasser gesätt. Phenol (Hydroxymatchromatographie) nach H. Buckles und R. Thelen[8]. Die Lösungsmittelsysteme 1 und 2 gebraucht man für Huminsäuren, 3 und 4 für indolische Aufschlußprodukte, 5 und 6 für das Phenolsystem und 7 und 8 für die organischen Säuren im Aufschlußprodukt.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **88**, 97—115 (1960). Inst. f. Bodenkunde, Univ. Bonn. — [2] Dtsch. med. Wochschr. **76**, 333 (1951). — [3] Liebigs Ann. Chem. **571**, 41 (1951). — [4] Biochim. biophysica Acta **4**, 427 (1950). — [5] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **75**, (120) 2, 132 (1956). — [6] Nature (London) **164**, 674 (1949); vgl. diese Z. **135**, 285 (1952). — [7] J. chem. Soc. (London) **1951**, 2197; vgl. diese Z. **155**, 298 (1957). — [8] Analyt. Chemistry **22**, 676 (1950); vgl. diese Z. **134**, 226 (1951/52). W. Grütz

Gravimetrische und volumetrische Messungen zum Entgasungsverhalten von Kohlen führen H. Luther, O. Abel, U. Kett und K.-C. Traenckner[1] durch. Für die gravimetrischen Untersuchungen unter Normaldruck verwenden Verff. eine automatisch registrierende Thermowaage (Fa. Stanton Ltd./London). Die Gewichtsanzeige über der Schreibbreite des Diagrammstreifens beträgt 100 mg. Nach jeweils 100 mg Gewichtsabnahme schaltet die Waage automatisch zurück. Die Entgasungsversuche werden bei Erhitzungsgeschwindigkeiten von 5° C/min und 0,75° C/min durchgeführt. Um Beeinflussungen durch Transportvorgänge auszuschalten, werden die Versuche mit geringen Einwaagen von etwa 3 g und in Schichtdicken von 2—10 mm durchgeführt, eine Oxydation der Proben wird durch Spülen des Entgasungsraumes mit nachgereinigtem Lampenstickstoff verhindert. Für die Untersuchung des Entgasungsverlaufes im Vakuum wird eine Vakuumwaage der Fa. Sartorius verwendet, die Wägungen erfolgen hierbei diskontinuierlich. Die Aufheizung erfolgt nach den gleichen Temperaturprogrammen wie bei der automatischen Thermowaage. — Zur *volumetrischen* Verfolgung des Entgasungsverlaufes werden an die automatische Thermowaage und an die Vakuumwaage Entgasungsmeßanlagen angebaut, die eine Mengenmessung der entstehenden Gase und eine Probenahme gestatten. Die Substanzeinwaagen betragen 5—10 g bei Schichtdicken von 1—3 mm. Für größere Einwaagen von 150—200 g Kohle wird eine modifizierte Jenkner-Apparatur benutzt[2]. Bei den Vakuumreaktoren werden nach dem Prinzip der Kurzwegdestillation die kondensierbaren Entgasungsprodukte innerhalb der mittleren freien Weglänge auf Kühlflächen kondensiert, die mit auswechselbaren Steinsalzfenstern besetzt sind. Die kondensierten Produkte werden anschließend IR-spektroskopisch untersucht. Die gasförmigen Entgasungsprodukte an Aktivkohlesäulen gaschromatographisch zerlegt. — Die bei den Entgasungsmessungen erhaltenen Gewichtsverlustkurven bzw. Gasmengenkurven werden rechnerisch und graphisch differenziert und die erhaltenen Entgasungsgeschwindigkeiten als %-Gewichtsverlust/° C bzw. Ncm³ gebildetes Gas/° C; g über der Temperatur aufgetragen. Es werden bisher als einheitliche Maxima angesehene Entgasungsbereiche in zahlreiche Einzelmaxima, sogenannte „Entgasungsbanden“,

aufgelöst. Die Temperaturlage dieser Entgasungsbanden ist bei den festen Brennstoffen über den gesamten Inkohlungsbereich konstant, lediglich ihre Intensität wechselt mit dem Inkohlungsgrad. Die Verff. schließen daraus, daß diesen diskreten Maxima bestimmte chemische Gruppen mit bestimmten Spaltenergien entsprechen.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 257—263 (1960). Inst. Brennstoffchem. Brennstofftechn. Bergakademie Clausthal. — [2] Traenckner, K.-C.: Diss. Clausthal 1960.

O. Abel

Zur schnellen und genauen Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen verbrennen A. C. Bhattacharyya und B. P. Bhaduri[1] die Kohle in einem Erlenmeyer-Kolben unter reinem Sauerstoff[2] und in Gegenwart von Wasserstoffperoxydlösung an einem Platin-Rhodium-Drahtnetz als Katalysator; die gebildete Schwefelsäure wird als Bariumsulfat gravimetrisch bestimmt. Durch die Verwendung des Katalysators ist die Gewähr gegeben, daß bei der Verbrennung der Pyritschwefel restlos oxydiert und die Sulfate der Kohlenasche gespalten werden. Durch Vergleichsbestimmungen an 18 verschiedenen indischen Kohlen wird die gute Reproduzierbarkeit des vorgeschlagenen Verfahrens und die Übereinstimmung der ermittelten Schwefelwerte mit den nach der Eschka-Methode gefundenen Werten nachgewiesen. — *Bestimmung.* Etwa 0,2 g feingemahlene Kohle (bei höheren Schwefelgehalten genügen 0,1 g) werden genau abgewogen und in eine Hülse aus feinstem Zigarettenpapier gefüllt, die an beiden Enden zugekniffen wird. Das Päckchen wird in ein zweites Zigarettenpapier und dann in ein Platin-Rhodium-Drahtnetz (26 × 52 mm; 200 mesh) eingewickelt. Die so vorbereitete Probe wird an einem Platinhäkchen aufgehängt, das an einen Glasstab angeblasen ist, der in einem durchbohrten Gummistopfen steckt. In einen trockenen 1 l Erlenmeyer-Kolben werden 10 ml 20 Vol-%iges Wasserstoffperoxid einpipettiert, dann wird für 3—4 min ein schwacher Sauerstoffstrom wenige Zentimeter über dem Kolbenboden eingeleitet. Das Zigarettenpapier wird entzündet und die Probe in den Verbrennungsraum eingebracht und dieser mit dem Gummistopfen dicht verschlossen. Die Verbrennung ist nach 60—90 sec beendet. Der Erlenmeyer wird 30 min (gegebenenfalls unter Eiswasser) gekühlt, bis das Innere des Kolbens klar ist. Am Drahtnetz anhaftende Aschereste werden mit heißem Wasser in den Kolben gespült; nach Zugabe von 5 ml konz. Salzsäure wird der Kolbeninhalt 10 min gekocht, um etwa in der Asche fixierten Sulfatschwefel zu lösen. Die Lösung wird quantitativ filtriert und im Filtrat das Bariumsulfat in üblicher Weise gravimetrisch bestimmt. Der Schwefelgehalt errechnet sich zu: $S\ (\%) = (g\ BaSO_4 \cdot 0{,}1373 \cdot 100)/g$ Einwaage.

[1] J. sci. indust. Res., B, **19**, 212—214 (1960). Coal Survey Station, Raniganj (Indien). — [2] Mikl, O., u. J. Pech: Chem. Listy **46**, 382 (1952); vgl. diese Z. **139**, 136 (1953). — Schöniger, W.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956).

O. Abel

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sowie des Schwefels fester und flüssiger Brennstoffe beschreiben W. Radmacher und A. Hoverath[1] die Anwendung ihres für organische Substanzen entwickelten Prinzips[2], wonach die Proben in einem Entgasungsraum verflüchtigt und an einer als Brenner wirkenden Capillare im Verbrennungsraum unter Sauerstoff verbrannt werden. Apparatur und Verfahren sind sowohl für Halbmikro- (bis 60 mg) als auch für Makro-Bestimmungen (bis 300 mg) geeignet. Der gereinigte Sauerstoff wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 120 ml/min bei der Halbmikro- oder 200 bis 250 ml/min bei der Makro-Bestimmung in den Verbrennungsraum geleitet. Das Trägergas wird mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min durch den Schliffstopfen in den Entgasungsraum geführt. Nach beendeter Verbrennung wird 5 min mit Sauerstoff gespült. Die Auswaage der Absorptionsgefäße wird bei der Halbmikro-

methode nach 15 min, bei der Makromethode nach 30 min vorgenommen. Am Beispiel eines *leichten Heizöles* wird die gute Reproduzierbarkeit des Verfahrens nachgewiesen. Vergleichsanalysen an 8 Kohlen, 5 Koksen und an 1 Aktivkohle zeigen die gute Übereinstimmung der nach dem neuen Verfahren gefundenen Wasserstoff- und Kohlenstoffwerte mit den nach dem genormten Pregl-Verfahren und dem Sheffield-Hochtemperatur-Verfahren bestimmten Werten. — Für die *Schwefelbestimmung* wird ein ähnlich gebautes Reaktionsrohr, bestehend aus Entgasungsraum, Verbrennungsraum und nach unten gekrümmtem Spülraum benutzt. An Stelle von Stickstoff wird jedoch Argon oder CO_2 als Inertgas verwendet, um die Bildung von Stickoxyden zu vermeiden. An drei *festen Brennstoffen* und 10 *Heizölen* wird die gute Reproduzierbarkeit der Schwefelwerte nach dem neuen Verfahren nachgewiesen. An 23 *Koksproben* werden die nach diesem Verfahren und nach dem Seuthe-Verfahren (DIN 51724) gefundenen Werte verglichen und wird eine gute Übereinstimmung nachgewiesen. Vergleichsanalysen an 10 Heizölen zeigen gleichfalls eine gute Übereinstimmung zwischen den Schwefelwerten des neuen Verfahrens und den nach dem Grote-Krekeler-Verfahren (DIN 51768) ermittelten Werten. Bei festen Brennstoffen werden etwa 500 mg, bei flüssigen Brennstoffen 200 bis 300 mg eingewogen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes beträgt 40 l/Std, diejenige des Argons bzw. Kohlendioxyds 25 ml/min.

[1] Brennstoff-Chem. **41**, 304—308 (1960). Brennstoffchem. Inst., Ruhrkohlenberatung GmbH, Essen. — [2] Radmacher, W., u. A. Hoverath: Diese Z. **181**, 77 (1961). O. Abel

Für die spektrographische Bestimmung von Vanadium und Nickel in Erdölprodukten verwenden K. M. Vajsberg und V. G. Zizin[1] folgende *Arbeitsweise*: Die Erdölprobe wird auf trockenem Wege verascht, mit Salzsäure aufgenommen, abgedampft und die Chloride in möglichst wenig Wasser gelöst. Zugegeben werden auf 25 ml Lösung 2,5 ml einer salzsauren Titanlösung (0,2 mg Ti/ml) als innerer Standard. Diese Mischung wird in einem Funkenspektrographen mit spektralreinen Kohleelektroden analysiert. Die untere Elektrode ist zentral durchbohrt (Durchmesser der Bohrung 0,5 mm) und steht über ein u-förmiges Capillarrohr (⌀ 2,5 mm) mit dem etwas höher angeordneten Vorratsgefäß in Verbindung, aus dem die Lösung mit regulierbarer Geschwindigkeit in die Elektrode und damit in die Funkenstrecke eintreten kann (Abbildung der Vorrichtung im Original). Zur Bestimmung von Vanadium bis 0,1 mg/ml in der Endlösung dienen die Linien V 309,311 — Ti 308,802 nm; V 310,230 — Ti 308,802 nm; V 311,071 — Ti 308,802 nm. Bei Konzentrationen über 0,1 mg/ml wird das schwächere Linienpaar V 252,884 — Ti 253,587 nm benutzt. 0,01—0,1 mg Ni/ml werden durch die Linien Ni 251,087 — Ti 253,587 nm bestimmt. Bei gleichzeitiger Bestimmung von V und Ni werden die Spektren durch einen 3fach gestuften Abschwächer hindurch aufgenommen, über den die Autoren jedoch keine näheren Angaben machen. Die Empfindlichkeit der V-Bestimmung beträgt 0,001 mg/ml, der mittlere Fehler etwa 3%, beim Nickel etwa 7%, bezogen auf das Ergebnis der chemischen Analyse.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, H. 10, 1123—1124 (1960) [Russisch]. Baschkirisches wissensch. Forschungsinst. f. Erdölverarbeit. H.-J. Drewitz

Ein Tüpfeltest für Stickstoffverbindungen in Erdölfraktionen wird von P. V. Peurifoy und M. Nager[1] vorgeschlagen. Als *Reagens wird Tetracyanoäthylen* (I) verwendet, das mit vielen *heterocyclischen Verbindungen* eine Farbreaktion gibt, die auch beim Erhitzen stabil ist. Die Nachweisgrenze liegt bei 10^{-7} g. Hydroxylverbindungen und aromatische Thiole stören. *Kohlenwasserstoffe* sprechen ebenfalls auf diesen Test an, doch ist ihre Färbung nur bei Zimmertemperatur stabil. Die Reaktion kann als Tüpfeltest oder am Ringofen (H. Weisz[2])

durchgeführt werden. Durch visuellen Vergleich der Tüpfelflecke mit Flecken bekannter Konzentration ist auch eine halbquantitative Schätzung möglich. — *Arbeitsweise.* 0,05 ml der Erdölprobe werden auf ein Filterpapier gegeben und 2 sec mit einer gesätt. Lösung von I in Benzol besprüht. Das Papier wird dann 5 min bei 110° C getrocknet und die Farbe notiert. Die Farben sind für einige 40 Verbindungen im Original angegeben. — Der Test kann auch am Ringofen durchgeführt werden. Hierzu bringt man 0,05 ml der Erdölprobe auf Filterpapier auf und eluiert die Probe mit 60%iger Essigsäure. Die N-Verbindungen wandern zum Rand des erhitzten Ringofens, wo die Essigsäure verdampt. Man erhitzt das Papier im Trockenschrank von 110° C 5 min, besprüht sodann mit Reagenslösung, erhitzt 5 min auf 110° C und notiert die Farbe des Flecks.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1135—1137 (1960). Houston Res. Lab., Shell Oil Co., Houston, Tex. (USA). — [2] Chem. Age (London) **1955**, 1319. G. Kainz

Zur quantitativen Bleitetraäthylbestimmung in Benzinen vergleicht A. Blumenthal[1] die Ergebnisse der jodometrischen Bestimmung nach der direkten Methode, der jodometrischen Bestimmung nach der indirekten Methode und der komplexometrischen[2] Bestimmung. An Hand von Vergleichsanalysen an 7 Normalbenzinen und 6 Superbenzinqualitäten sowie Isooctan mit bekannten Zusätzen von Bleitetraäthyl (Btä) wird festgestellt, daß die beiden jodometrischen Methoden durch verschiedene Zusätze (Additives) gestört werden können und nur das komplexometrische Verfahren einwandfreie Ergebnisse liefert. Allerdings wird im Gegensatz zu Braun[2] die direkte komplexometrische Titration verwendet; das hat den Vorteil, daß man nur eine Maßlösung benötigt und außerdem etwa vorhandene fremde Schwermetallionen mit KCN maskieren kann. — *Arbeitsweise.* 100 ml Benzin werden zunächst so behandelt, wie es von K. H. Braun[2] beschrieben wurde. Nach der Neutralisation mit Ammoniak gibt man 10 ml Pufferlösung (siehe unten) zu, bringt die entstehende Trübung mit einer Spatelspitze Seignettesalz zum Verschwinden und gibt bei Anwesenheit fremder Schwermetallionen Kaliumcyanid zur Maskierung zu. Man versetzt mit genügend Eriochromschwarz T (1 g auf 100 g NaCl) und titriert mit 0,01 m ÄDTA-Lösung, wobei der Umschlag von violettstichig Rot nach Blau erfolgt. Bei Blindproben ist der ÄDTA-Verbrauch praktisch Null. 1 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,002 ml Btä. — *Pufferlösung.* 54 g Ammoniumchlorid und 350 ml konz. Ammoniak werden in Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **51**, 159—165 (1960). Chem. Lab. der Stadt Zürich (Schweiz). — [2] Braun, K. H.: Chem. Techn. **10**, 159 (1958); vgl. diese Z. **165**, 386 (1959). O. Abel

Für die komplexometrische Bestimmung von Bleitetraäthyl in äthylierten Benzinen geben E. I. Uvarova und N. M. Vanjarkina[1] folgende *Arbeitsvorschrift:* Zu 10—50 ml des zu untersuchenden Benzins wird eine 30%ige Lösung von Br_2 in CCl_4 zugesetzt, bis die bräunliche Färbung der Flüssigkeit etwa 5 min bestehen bleibt. Danach wird Methylalkohol zugegeben, bis sich der gebildete Niederschlag gelöst hat. Man erhitzt zum Sieden und fügt 1 n Kalilauge bis zum Verschwinden der Bromfarbe und dann noch 3—4 ml im Überschuß zu. Nach Zusatz von 200 ml dest. Wasser wird das Zweiphasengemisch 5 min lang am Rückflußkühler gekocht, gegebenenfalls wird erneut alkalisch gemacht und gekocht. Ist die Mischung alkalisch geblieben, so wird in den Kolben ein Überschuß einer 0,03 n ÄDTA-Lösung zugefügt, mit verd. H_2SO_4 gegen Methylrot neutralisiert und mit 10 ml eines Puffers aus 350 ml 25%igem Ammoniak und 54 g NH_4Cl abgepuffert. Nach Zugabe des Indicators (Gemisch von 1 T. Eriochromschwarz T mit 99 T. NaCl) wird das

unverbrauchte ÄDTA mit einer 0,03 n $ZnSO_4$-Lösung bis zum Farbumschlag von Grünblau nach Violett titriert. Eingestellt wird mit $MgSO_4$. Die Genauigkeit beträgt ± 0,03 g $Pb(C_2H_5)_4$/kg Benzin.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, H. 10, 1097—1098 (1960) [Russisch].

H.-J. Drewitz

Zur Bestimmung von Vanadium in kleinen Mengen von Ölrückständen änderten R. J. Nadalin und W. B. Brozda[1] die 8-Hydroxychinolinmethode in folgender Weise ab: 1—2 g des Öls, die etwa 10—100 µg Vanadium enthalten, werden in einen Platintiegel eingewogen, an der Luft verbrannt und anschließend 10 min in einem Muffelofen bei 900° C geglüht. Den Rückstand löst man in 10 ml konz. Salzsäure, dampft bis zur Trockne ein und nimmt mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure auf. Die Lösung wird in der Siedehitze mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Rosafärbung bestehen bleibt; dann wird einige Minuten gekocht, um die vollständige Oxydation von Vanadium zu gewährleisten. Nach dem Abkühlen wird die Rosafärbung durch Zugabe einiger Tropfen 0,1%iger Methylorangelösung beseitigt und der p_H-Wert der Lösung mit 4 n Ammoniak und 4 n Schwefelsäure auf 5,5 gebracht. Man überführt die Lösung in einen Scheidetrichter, verdünnt auf 60 ml, versetzt mit 1 ml einer Ca-ÄDTA-Lösung (siehe unten) und 5 ml 0,5%iger 8-Hydroxychinolinlösung in Chloroform und schüttelt 2,5 min. Man läßt die Chloroformschicht in einen graduierten 10 ml-Zylinder ab und extrahiert die wäßrige Phase erneut mit 5 ml Reagenslösung. Die Absorption der vereinigten Extrakte wird sofort bei einer Wellenlänge von 550 nm gegen einen Blindwert gemessen, der jeden Tag neu angesetzt werden muß. Die Eichkurve wird mit einer Standardlösung aufgestellt, die 0,2296 g Ammoniumvanadat und 10 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Wasser enthält und aus der man durch Verdünnen die gewünschten Mengen, nämlich 30—100 µg Vanadium/ml erhält. — In einigen Fällen ist vor der Bestimmung von Vanadium eine Elektrolyse der Probelösung an einer Quecksilberkathode nicht zu umgehen. Dazu verdünnt man die in verd. Schwefelsäure aufgenommene Probe auf 150 ml, bringt die Acidität der Lösung durch Zufügen von konz. Schwefelsäure auf annähernd 5% und elektrolysiert bei 10 A etwa 0,5—1 Std. Danach wird die Lösung bis nahe zur Trockne eingedampft und nach Verdünnen wie beschrieben weiterverarbeitet. — Die angebene Methode ergibt übereinstimmende Werte mit denen des Phosphorwolframatverfahrens. Man kann noch 2 µg Vanadium in 10 ml Probelösung bestimmen. Die nachfolgend genannten Elemente stören bis zu dem angegebenen Gehalt (Milligramm) nicht: Cr 0,7; Mg 0,5; Al 0,5; Co 0,5; Cu 0,5; Hg 0,5; Pb 0,5; $P(PO_4)$ 0,5; Ni 0,5; Fe 0,1; Mo 0,1; W 0,05; Sn 0,01; Ti 0,01. — *Ca · ÄDTA-Lösung.* Man löst 0,75 g Na_2-ÄDTA, 0,33 g Calciumchlorid und 3 g Ammoniumacetat in 350 ml Wasser.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1141—1143 (1960). Techn. Dept., Westinghouse Res. Labs., Pittsburgh 35, Pa. (USA). Annemarie Hollstein

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Reinheitsprüfung auf Calciumionen bei Arzneibuchpräparaten. Die nephelometrische Nachprüfung der im 3. Nachtrag zum DAB 6 angegebenen Vorschrift zur Prüfung auf Calciumionen zeigt, daß die Ergebnisse schlecht reproduzierbar sind und Abweichungen von −25 bis +26% ergeben, bezogen auf den aus 5 Versuchen berechneten Mittelwert. Bei Anwesenheit von Fremdsalzen, wie z. B. Natriumchlorid und Ammoniumchlorid wird das Maximum der Trübung erst 30 min später erreicht als bei der entsprechenden Vergleichslösung, so daß nur ein Bruchteil des effektiven Calciumgehaltes ermittelt werden kann. H. Wojahn und E. Boll[1]

schlagen daher vor, die Prüfung auf Calciumionen in Zukunft nach der Vorschrift von E. Krogh-Svendsen und F. Reimers[2] durchzuführen. Sie beruht auf einem ähnlichen Prinzip wie die Methode zur Bestimmung von Sulfationen. — *Ausführung.* 0,2 ml der äthanolischen Calciumlösung (10 ml einer Lösung von 0,3668 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ in 100 ml Wasser werden mit absol. Äthanol auf 100 ml verdünnt) versetzt man in einem Reagensglas mit 1 ml 0,25 m Ammoniumoxalatlösung. Dieses Impfkristall-Reagens wird dann mit einer Lösung gemischt, die aus 10 ml der zu untersuchenden Calciumlösung oder einer Ca-Standardlösung (mit 0,08 mg bzw. 0,1 mg Ca^{++}) und 1 ml verd. Essigsäure bereitet ist. Unter diesen Bedingungen wurden bei Messungen in Abständen von 10 min Abweichungen von −10 bis +8% beobachtet, bezogen auf den aus 19 Parallelversuchen errechneten Mittelwert. — Wird der nephelometrisch ermittelte Trübungsverlauf in Anwesenheit von anorganischen Salzen (Ammoniumchlorid, Natriumbromid, Natriumsulfat, Natriumborat und Kaliumbicarbonat) untersucht, so liegt die Streubreite in Parallelversuchen meistens bei ± 10%. — Die beschriebene Methode ist nach L. Mittelmann[3] nicht anwendbar bei Gegenwart von Magnesiumsalzen.

[1] Dtsch. Apoth.-Ztg. **100**, 1453—1455 (1960). Bundesgesundheitsamt, Max-von-Pettenkofer-Inst., Berlin-Dahlem. — [2] Dansk Tidskr. f. Form. **30**, 249 (1956). — [3] L. Mittelmann: Kongreßbericht „XIX. Congrès des Sciences Pharmaceutiques" Zürich 1959, Selbstverl. Schweiz. Apoth.-Verein 1960, S. 344.

Annemarie Hollstein

Arsen und Antimon in organischen Verbindungen, besonders in Arzneimitteln, bestimmt G. Patriarche[1] durch *coulometrische Titration* mit konstanter Stromstärke, wobei durch anodisch entwickeltes Brom oder Jod As^{III} und Sb^{III} zur fünfwertigen Stufe oxydiert werden. 25 µg As bzw. Sb können in reinen Lösungen noch ermittelt werden; die Fehler liegen meist unter 1%. — *Ausführung.* Zur Zerstörung der organischen Substanz raucht man die Einwaage mit 10 ml Chlorsäure (siehe unten) ab, bis weiße Nebel von Perchlorsäure entweichen. Um das dabei entstandene As^{V} zu reduzieren, verdünnt man die Lösung mit 2—5 ml Wasser, neutralisiert mit 2 n Natronlauge gegen Phenolphthalein, säuert mit 12—15 ml 2 n Salzsäure an, gibt 1 g NaJ hinzu und läßt die Lösung 15 min im siedenden Wasserbad stehen. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Jod mit 0,001 n Thiosulfatlösung gegen Stärke oder exakter durch Dead stop-Titration weggenommen. Die Lösung neutralisiert man mit festem $NaHCO_3$, gibt eine Pufferlösung hinzu, die im Liter 36 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ enthält und mit 0,1 m Citronensäure auf p_H 8 gebracht wird (p_H-Meter) und führt die coulometrische Bestimmung aus. Bei der bromocoulometrischen Titration wird aus saurer Lösung, die 50 g KBr und 100 ml 2 n Ammoniumchloridlösung im Liter enthält, Brom entwickelt. In gleicher Weise wird Antimon bestimmt und zwar bromocoulometrisch aus einer 0,2 n KBr-Lösung, der genügend 2 n Salzsäure zugegeben wird, um die Hydrolyse der Antimonsalze zu vermeiden. Bei der jodocoulometrischen Bestimmung, die bei p_H 8 durchgeführt werden muß, wird Antimon durch Natriumkaliumtartrat in Lösung gehalten. — Für mehrere pharmazeutische Präparate werden besondere Arbeitsvorschriften gegeben. — *Darstellung der Chlorsäure.* Man versetzt eine Lösung von 500 g $KClO_3$ in 900 ml Wasser mit 375 ml 70%iger Perchlorsäure, läßt 12 Std bei 0° C stehen und gießt vom ausgefallenen $KClO_4$ ab.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S., **15**, 327—343 (1960). Lab. Chim. Analyt. et Chim. Pharm. Inorg., Univ. Libre Brüssel (Belgien). G. Denk

Bei der Prüfung pharmazeutischer Präparate auf Sulfationen haben H. Wojahn und E. Boll[1] nach der im 3. Nachtrag zum DAB 6 angegebenen Methode stark streuende Ergebnisse erhalten. Die Verff. schlagen deshalb vor, die von J. Zim-

MERMANN und F. REIMERS[2] empfohlene Impfkristallmethode in das DAB 7 aufzunehmen. Es wird bei diesem Verfahren mit einem Impfkristallreagens gearbeitet, das die Bildung möglichst kleiner, gleichmäßiger Kristalle bei großer Oberfläche und daher großer Fällungsgeschwindigkeit gewährleistet. Dies hat eine gute Reproduzierbarkeit der Werte zur Folge. — *Ausführung.* Zur *Herstellung der Vergleichslösung* versetzt man in einem Reagensglas 5 Tr. einer äthanolischen Sulfatlösung (1 ml K_2SO_4-Lösung I [181 mg/100 ml] + 3 ml abs. Äthanol + 6 ml Wasser) mit 1 ml 1 m Bariumchloridlösung. Dieses Impfkristallreagens schüttelt man um, versetzt nach 1 min mit 1 ml Kaliumsulfatlösung II (18,1 mg/100 ml), 9 ml Wasser sowie 0,5 ml verd. Salzsäure und schüttelt erneut. — *Zur Prüfung des Arzneimittels* löst man die Substanz zu 10 ml oder verdünnt eine Probelösung auf 10 ml, versetzt mit 0,5 ml verd. Salzsäure und gibt diese Mischung zu dem Impfkristallreagens. 5 min nach Herstellung der Vergleichs- und Untersuchungslösung wird die Trübung beider Proben visuell miteinander verglichen. — Bei der nephelometrischen Nachprüfung dieser Methode zeigten die Ergebnisse der 5 min-Messungen eine Abweichung von −10,5 bis +10,3% und die der 10 min-Messungen eine Abweichung von −10,3 bis +10,7%. Das Impfkristallreagens muß jeweils frisch angesetzt werden, denn schon 5 min nach seiner Herstellung beträgt die maximale Abweichung −13 und +12%.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 1395–1398 (1960). Bundesgesundheitsamt, Max-von-Pettenkofer-Institut, Berlin-Dahlem. — [2] Dansk Tidsskr. Farmaci **30**, 77 (1956); **31**, 202 (1957). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Den mikroanalytischen Nachweis einiger natürlicher und synthetischer Diuretica beschreibt H. KALA[1]. Es handelt sich um die natürlichen Diuretica *Coffein*, *Theophyllin*, *Theobromin* sowie um 4 synthetische Diuretica: *2-Acetylamino-1,3,4-thiadiazol-5-sulfonamid (Nephramid, Diamox)*, *N-p-Chlorphenyl-2-4-diamino-s-triazin (Triazurol, Orpidan)*, *6-Chlor-7-sulfoamido-1,2,4-benzo-thiadizin-1,1-dioxid (Salunil, Chlotride)*, *6-Chlor-7-sulfonamido-3,4-dihydro-1,2,4-benzo-thiadiazin-1,1-dioxid (Disalunil, Dichlotride)*. Man bildet die kristallisierenden Komplexe mit den Schwermetall-Jodid-Komplexlösungen von Fe^{III}, Cu^{II}, Bi^{III}, Pb^{II} und Hg^{I} und beobachtet unter dem Mikroskop die charakteristischen Kristallformen (Abbildung im Original). Für Nephramid ist nur der Kupfertetramminjodidkomplex geeignet.

[1] Pharmazie **15**, 622–628 (1960). Pharmaz. Inst., Univ. Halle-Wittenberg. A. NIEMANN

Zur Bestimmung kleiner Gehalte an Oxalsäure in dem Lacton der Glucoheptonsäure pro inj., in dem Oxalsäure als unerwünschte Beimengung auftritt, benutzt M. TRAITER[1] ein auf dem Prinzip des chromatographischen Anionenaustausches beruhendes Verfahren. — *Ausführung.* Eine Glassäule von 70 cm Länge und 0,3 cm lichter Weite wird mit einer Suspension von 6 ml des tschechoslow. Anionenaustauschers MFD mittlerer Basizität (Korngröße 0,25–0,75 mm) gefüllt, die Austauscherschicht wird mit 100 ml von 5%igem wäßrigem Ammoniak regeneriert und mit 200 ml Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gegen Phenolphthalein gewaschen. Durch die Säule wird die zu untersuchende Probe (Lösung von 100 g des Lactons in 500 ml Wasser) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5–0,8 ml/min perkoliert, die Säule wird nach Abfließen der Probe mit 10 ml Wasser gewaschen und danach mit 5%igem wäßrigem Ammoniak eluiert. Die in den ersten Anteilen des Eluats sich quantitativ ansammelnde Oxalsäure wird siedend heiß mit 2 m Calciumchloridlösung gefällt, der Niederschlag von Calciumoxalat wird am nächsten Tag durch eine Fritte G 4 abfiltriert, nach

Durchwaschen mit Wasser in 20 ml warmer 10%iger Schwefelsäure gelöst und die freigesetzte Oxalsäure mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung auf die übliche Art titriert.

[1] Chem. Zvesti **14**, 623—625 (1960) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Slovakofarma n. p., Hlohovec (ČSSR). M. Hřivnáč

Über die colorimetrische Bestimmung von Piperonylbutoxid in technischen Proben und in Piperonylbutoxid-Pyrethrum Musterproben berichtet J. J. Velenovsky[1]. Die Substanzen werden in desodoriertem Kerosin gelöst (0,25—0,75 mg/ml). Zu 0,1 ml Lösung gibt man 5 ml Tanninlösung (0,025 g reines Tannin in 20 ml Eisessig, anschließend Zugabe von 80 ml Phosphorsäure) und stellt sie 5 min in ein siedendes Wasserbad. Nach dem Abkühlen werden die Lösungen bei 625—635 nm in einem Filterphotometer gemessen. Die Originalarbeit enthält die Ergebnisse von 15 Vergleichsanalysen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 350—352 (1960). Food Machinery and Chem. Corp., Baltimore, Md. (USA). A. Niemann

Die Trennung von Sphingosin und Dihydrosphingosin durch Papierchromatographie mit umgekehrten Phasen beschreibt K.-A. Karlsson[1]. Als Ausgangsmaterial dient eine Fraktion der Cerebrosid-Extrakte aus Rindergehirn und Rückenmark, die nach der Methode von Carter et al.[2] gewonnen wird und die die langkettigen Basen der Sphingolipide enthält. 1—5 mg des Materials behandelt man 30 min bei 60° C mit 4 ml Kaliumborat-Puffer vom p_H 10, der 2 μl Fluordinitrobenzol in 1 ml Äthanol enthält. Die entstandenen Dinitrophenyl-Derivate extrahiert man mit Äther und trägt 5—15 μg auf Whatman-Papier 3MM auf. Die Startlinie soll 2 cm vom unteren Papierrand entfernt sein. Man besprüht das Papier bis 1 cm oberhalb der Startlinie mit Tetralin (stationäre Phase) und chromatographiert dann 17 Std aufsteigend bei Zimmertemperatur mit Methanol-Triäthylamin-Wasser (85:5:10). Das Lösungsmittelgemisch muß mit Tetralin gesättigt sein. Man sucht die Flecke im UV-Licht auf. Die R_f-Werte betragen: Dinitrophenyl-O-methyl-sphingosin 0,20 (enthält noch Dinitrophenyl-O-methyldihydrosphingosin), Dinitrophenyl-dihydrosphingosin 0,36, Dinitrophenylsphingosin 0,44.

[1] Nature (London) **188**, 312—313 (1960). Dep. Med. Biochem., Univ. Gothenburg (Schweden). — [2] Carter, H. E., W. P. Norris, F. J. Glick u. R. Harris: J. biol. Chemistry **170**, 269 (1947). Ursula Baumann

Der Barbituratnachweis von M. Pesez[1] ist nach Untersuchungen von R. Lecoq[2] nicht ganz spezifisch, da auch *Doriden* (3-Phenyl-3-äthyl-2,6-dioxopiperidin) in gleicher Weise reagiert.

[1] J. Pharmac. Chim. **28**, 69 (1938). — [2] Ann. pharmac. franç. **18**, 634—636 (1960). Lab. Centre hosp., Saint-Germain-en-Laye (Frankreich). B. Rossmann

Für die Bestimmung von Phenergan [10-(2-Dimethylaminopropyl)-phenothiazin-hydrochlorid] geben P. Spacu und E. Antonescu[1] 5 verschiedene Methoden an. Die ersten beiden beruhen auf der Fällung mit Ammonium-Reineckat $[(Cr(SCN)_4(NH_3)_2)(NH_4)]$ in verd. Essigsäure. Bei der Makromethode wird zur Abscheidung des Niederschlages auf 70° C erhitzt und dann auf Eis abgekühlt, während dies bei der Mikromethode, die nur 0,1—2 mg Phenergan verwendet, nicht notwendig ist. Die Niederschläge werden auf einem Filtertiegel mit Wasser bis zur Farblosigkeit ausgewaschen und bei 110° C getrocknet. Der Umrechnungsfaktor ist 0,4708. — Die anderen Methoden beruhen auf gleichartiger Behandlung

in salzsaurer Lösung mit $[Cr(SCN)_6]K_3 \cdot 4H_2O$. Hierbei ist der Niederschlag violett gefärbt, während das Reineckat rosa ist. Der gebildete Niederschlag entspricht der Formel $[Cr(SCN)_6]H_3(C_{17}H_{20}N_2S)_3$. Hierbei wird bis zur Chlorfreiheit ausgewaschen und bei 120° C getrocknet. Der Umrechnungsfaktor ist 0,6789. — Löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Aceton-Wasser (1:1), so kann dieser mit 0,05 n Silbernitratlösung potentiometrisch titriert werden. Beim Äquivalenzpunkt muß 2—3 min unter gutem Rühren gewartet werden, bis das Gleichgewicht erreicht ist. — Löst man den gut getrockneten Niederschlag direkt vom Tiegel in Aceton und füllt auf 25—50 ml mit Aceton auf, so kann das Phenergan bei 574 nm mittels Grünfilter colorimetrisch gemessen werden. Eine Eichkurve von 0,2—1 mg Phenergan muß dann aufgestellt werden.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 243—250 (1960). Centre Chem. Res., Acad. RPR. Bukarest (Rumänien). B. Rossmann

Eine Methode zur Klassifizierung von arzneilich verwendeten Phenothiazinderivaten, die am C_3 und am N substituiert sind, mit Hilfe ihrer UV-Spektren beschreiben F. Eiden und H.-D. Stachel[1]. Der Verlauf aller Kurven ist so ähnlich, daß man ihn als charakteristisch für Phenothiazine ansprechen kann. Die Lage der Maxima wird durch die Art des N-Substituenten nicht beeinflußt und ist bei Salzen und freien Basen gleich. Dagegen verschiebt eine Substitution am C_3 durch Chlor oder Methoxyl das längerwellige Maximum um 6—10 nm und durch die Methylmercapto-Gruppe um 12—13 nm.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **100**, 1369—1371 (1960). Pharmaz.-chem. Inst., Univ. Marburg/Lahn. A. Niemann

Ionenaustauschmethode zur Bestimmung von Cantharidin in Cantharis. Weil man nach den Methoden der niederländischen Pharmacopoe bei der Cantharidinbestimmung immer Verluste hat, schlägt W. Kamp[1] nachstehende *Arbeitsweise* vor: Der Chloroformextrakt von 10 g Probe wird durch Verdampfung vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 0,1 n Natronlauge durch 15 min Kochen am Rückflußkühler gelöst. Nach Erkalten wird mit 50 ml Wasser verdünnt und die Lösung des Natrium-Cantharidates über eine Säule aus Dowex 1x2 (100—200 mesh) in der OH-Form gegeben. Nach Freiwaschung vom Alkali wird mit 150 ml 2 n Natronlauge eluiert. Mittels Salzsäure wird das Cantharidin abgespalten und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Cantharidin hat einen Schmelzpunkt von 208—210° C. Eine Korrektur braucht nicht berücksichtigt zu werden.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 793—797 (1960) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharm. Lab., Univ. Utrecht (Niederlande). B. Rossmann

Zur Bestimmung von 1,3-Dimethyl-4-amino-5-nitrosouracil (I), das ein wichtiges Zwischenprodukt der Synthese von Purinalkaloiden darstellt, haben H. Marciszewski und A. Grzeszkiewicz[1] das von O. Manoušek, M. Konupčík und J. Davídek[2] angegebene polarographische Verfahren dadurch verbessert, daß sie die zu untersuchende Probe nicht in Wasser, sondern in Ammoniak lösen. Während die Auflösung in Wasser auch beim Kochen sehr langsam und manchmal unvollständig erfolgt, lösen sich 100 mg I in 0,1 n Ammoniak glatt in wenigen Minuten. Die Gegenwart von Ammoniak in den zu polarographierenden Lösungen beeinträchtigt weder die Größe noch die Gestalt der polarographischen Wellen von I und ist auch auf die Beständigkeit des I in der Lösung ohne Einfluß. Die bei der polarographischen Analyse erhaltenen Resultate (Auswertung der zu untersuchenden Proben durch den Vergleich mit Polarogrammen der Standardsubstanz) weisen einen relativen Fehler von $\pm 2\%$ auf. — *Arbeitsweise.* Man löst etwa 50 mg

des zu untersuchenden Präparats in 10 ml 0,1 n Ammoniak und füllt mit Wasser in einem 50 ml-Meßkolben zur Marke auf. Von dieser Lösung werden 2 ml in einem 100 ml-Meßkolben mit Pufferlösung nach Britton und Robinson (p_H etwa 6) bis zur Marke verdünnt. Man entlüftet dann durch 10 min langes Durchleiten von Wasserstoff und polarographiert bei 20° C von 0 V an (Tropfelektrode von t 3,2 sec, h 450 mm und m 2,72 mg Hg/sec; Galvanometerempfindlichkeit $4 \cdot 10^{-10}$ Amp/mm).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 509—510 (1960) [Polnisch]. Pharmaz. Inst., Warszawa (Polen). — [2] Československ. Farmacie **6**, 593 (1957); vgl. diese Z. **164**, 375 (1958). M. Hřivnáč

Alkaloide. *Für die Bestimmung von Diprophyllin (Dihydroxypropyltheophyllin) und Luminal (Phenyläthylbarbitursäure) nebeneinander* in pharmazeutischen Zubereitungen haben H. Bukowska und J. Gierłowska[1] ein UV-spektrophotometrisches Verfahren entwickelt, bei dem die wäßrige Lösung des zu untersuchenden Materials nach Versetzen mit Pufferlösung von p_H 9,5 direkt bei den Wellenlängen 240 mμ (Absorptionsmaximum für Luminal) und 272 mμ (Absorptionsmaximum für Diprophyllin) vermessen wird. Aus den gefundenen Werten der Lichtabsorption (A_{240} und A_{272}) werden mit Hilfe folgender Ausdrücke die Gehalte an Diprophyllin (D) bzw. an Luminal (L) in der Einwaage (in Gramm) ermittelt: $L = 0{,}221 \cdot A_{240} - 0{,}083 \cdot A_{272}$ bzw. $D = 0{,}279 \cdot A_{272} - 0{,}0103 \cdot A_{240}$. Bei der Untersuchung von Tabletten stören die Bestandteile der Tablettenmasse nicht. — *Ausführung.* Etwa 0,4 g fein gepulverte Tabletten werden in einem 200 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke versetzt und nach gutem Durchmischen 1—2 Std stehengelassen (Lösung I). 5 ml der klaren Lösung I (die unlöslichen Komponenten der Tablettenmasse sind am Kolbenboden abgesetzt) werden in einem 50 ml-Meßkolben mit Pufferlösung p_H 9,5 (siehe unten) zur Marke aufgefüllt und nach Durchmischen 15 min stehengelassen (Lösung II). 5 ml dieser Lösung II werden in einem 25 ml-Meßkolben mit derselben Pufferlösung zur Marke aufgefüllt und nach Durchmischen wieder 15 min stehengelassen (Lösung III). Erst die Absorption der Lösung III wird in 1 cm-Küvetten gegen reine Pufferlösung als Vergleichsflüssigkeit bei den angegebenen Wellenlängen gemessen. — *Pufferlösung p_H 9,5.* Man löst in Wasser 6,18 g Borsäure und 7,45 g Kaliumchlorid und verdünnt zu 1 Liter. 50 ml dieser Lösung werden mit 34,4 ml 0,1 n Natronlauge (carbonatfrei) versetzt und nach Durchmischen mit Wasser zu 100 ml ergänzt. — Das Verfahren liefert für Gemische, die Diprophyllin und Luminal in den Mengenverhältnissen 1:1 bis 10:1 enthalten, Resultate, die mit durchschnittlichen Fehlern von 0,4% (für Diprophyllin) bzw. von <3% (für Luminal) reproduzierbar sind.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 309—315 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmaz. Inst., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Zur colorimetrischen Bestimmung von Phenacetin (Ph) in Tabletten in Gegenwart von Coffein oder Acetylsalicylsäure gibt C. M. F. Wirth[1] folgende *Arbeitsvorschrift* bekannt: Man bringt in einen 50 ml-Meßkolben das etwa 0,1 g Ph enthaltende, feingepulverte Analysenmaterial, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf und löst unter häufigem Umschwenken. Dann filtriert man, verwirft die ersten 15 ml des Filtrates und pipettiert 0,5 ml in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 5 ml konz. Salzsäure zu und erhitzt auf einer Heizplatte zum Sieden, bis das Volumen im Kolben noch 1 ml beträgt. Nach dem Abkühlen setzt man 5 ml dest. Wasser zu, stellt den Kolben in Eis und versetzt seinen Inhalt mit 1 ml wäßriger 0,5%iger Natriumnitritlösung. Nach weiteren 10 min gibt man 1,0 ml 2%ige Schwefelsäure, dann 6,5 ml alkoholische 0,01%ige Thymollösung und zuletzt 6,5 ml/n Natronlauge zu. Nach Auffüllen des Kolbens mit dest. Wasser bis zur Marke ermittelt man die optische

Dichte der entstandenen Farblösung bei 500 nm gegen einen Leeransatz der Reagentien. Bei etwa 1stündiger Arbeitszeit lassen sich genaue, reproduzierbare Werte erhalten (Wertetabelle im Original).

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **35**, 575—577 (1960). Lab. Contrôle, Sydney Ross et Cie. S. A., Mexico. K. Söllner

Zur Bestimmung von Papaverin in pharmazeutischen Zubereitungen empfehlen C. Maiorovici und Z. Cojocaru[1] ein Verfahren, das auf der Fällung des Papaverins mit Ammoniumtetrarhodanocobaltat(II) als blauer amorpher Niederschlag $(C_{20}H_{21}O_4N)_2H_2[Co(SCN)_4]$, Lösen des Niederschlages in Chloroform und Colorimetrieren der erhaltenen Lösung beruht. Luminal, Lactose, Theobromin, Diuretin, Ephedrinchlorhydrat, Codeinphosphat, Aspirin, Coffeincitrat und Dionin stören die Bestimmung nicht, dagegen ergeben sich in Gegenwart von Atropin und Antipyrin keine brauchbaren Resultate. Die Bestimmungsfehler sind kleiner als $\pm 2\%$. — *Ausführung.* Man löst 2—50 mg Papaverin in 2 ml Wasser, fügt 5 Tr. Reagens (3 g Kobaltacetat + 12 g Ammoniumrhodanid in 10 ml Wasser gelöst) hinzu und schüttelt 1mal mit 10 ml und 2mal mit 5 ml Chloroform aus. Der Chloroformextrakt wird im 25 ml-Meßkolben mit Chloroform zur Marke aufgefüllt und gegen eine gleichbehandelte Papaverinlösung oder eine Farbskala von Methylenblaulösungen gemessen. — Die Bestimmung von Papaverin in pharmazeutischen Zubereitungen, deren Bestandteile löslich sind, erfolgt, indem man eine 10—50 mg Papaverin enthaltende Probenmenge in 5 ml Wasser löst (oder mit Wasser auf dieses Volumen verdünnt) und wie oben weiterbehandelt. Sollte die Lösung von vornherein alkalisch reagieren, wird sie vor der Fällung mit Salzsäure schwach angesäuert (p_H 6). Wenn einzelne Bestandteile der Zubereitung in Wasser unlöslich sind, versetzt man 0,02—0,1 g der Probe im 25 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke, filtriert nach Auflösen des Papaverins, entnimmt 5 ml des Filtrates und führt die Bestimmung wie angegeben aus.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 411—413 (1960) [Rumänisch]. Lab f. pharmaz. Chem., pharmaz. Fakultät, Cluj (Rumänien). A. Kurtenacker

Die Methoden zur Bestimmung des Morphins im Opium — (Kalk-, Helfenberg-, Ausschüttel- und Mannich-Verfahren) — werden hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit und ihrer Fehlerquellen von C. Rösler, S. Pfeifer und F. Weiss[1] mit einer papierchromatographischen Methode überprüft. Für die Neuauflage des DAB empfiehlt sich danach ein modifiziertes Kalkverfahren oder der Nachweis des Morphins als Dinitrophenyläther.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 349—359 (1960). Pharmaz. Inst., Humboldt-Univ., Berlin. — [2] Miram, R., u. S. Pfeifer: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 457 (1957); Sci. pharmac. **26**, 153 (1958); vgl. diese Z. **162**, 305 (1958). Ursula Baumann

Zur Morphinbestimmung in Mohnkapseln empfiehlt M. Bucur[1] das Extraktionsverfahren von P. P. Suprun[2], das er dem besonderen Zweck angepaßt hat. Bei der Untersuchung von reinem Morphin oder von Opiumtinktur gibt das Verfahren um durchschnittlich 2% (relativ) zu niedrige Resultate. Man kann an den Resultaten diesen Wert als Korrektur anbringen. — *Bestimmung in Mohnkapseln.* Man erhitzt 10 g der pulverisierten Mohnkapseln mit 100 ml 80%igem Äthanol unter dem Rückflußkühler 2 Std auf dem Wasserbad und schüttelt dabei ab und zu. Nach dem Abkühlen filtriert man und verdampft 25 ml des Filtrates (entsprechend 2,5 g Probe) in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 2 ml 4%iger Natronlauge auf und spült die Lösung 2—3mal mit je 2 ml

Wasser in einen Scheidetrichter. Zur Beseitigung der Begleitalkaloide und anderer Balastsubstanzen schüttelt man 4mal mit je 10—15 ml Chloroform je 5 min lang. Die im Trichter verbliebene wäßrige Phase säuert man mit 10%igem Salzsäure an, bringt mit 2%igem Ammoniak auf p_H 7 (Universalindicator) und extrahiert das Morphin durch 4maliges, je 5 min langes Ausschütteln mit je 15—20 ml eines Gemisches von Äthanol-Chloroform (9:1). Der organische Extrakt wird über wasserfreies Natriumsulfat filtriert, das Natriumsulfat wird 2—3mal mit je 2 ml Chloroform nachgewaschen. Die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand unter schwachem Erwärmen in 10 ml 0,01 n Schwefelsäure gelöst und der Säureüberschuß mit 0,01 n Boraxlösung gegen Methylrot als Indicator zurücktitriert.

[1] Farmacia (Bucureşti) 8, 447—452 (1960) [Rumänisch]. (Mit franz., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Lehrk. f. Pharmakogn., Mediz.-Pharmaz. Inst. Tîrgu-Mureş (Rumänien). — [2] Apt. Delo, 4, 45 (1954) [Russisch]. A. Kurtenacker

Zur colorimetrischen Bestimmung von Reserpin in reinen Präparaten und in Tabletten haben W. Grabowicz und N. Twierdochlebow[1] das *Bromphenolblau-Verfahren* von Booth[2] durch eine nachgeschaltete Extraktion mit Natronlauge folgendermaßen abgewandelt: 25 ml der zu untersuchenden Reserpin-Lösung in Chloroform (etwa 0,01 mg/ml) werden in einem Scheidetrichter mit 20 ml Pufferlösung (10,93 g wasserfreies Na_2HPO_4 + 10,98 g wasserfreie Citronensäure in 1000 ml) und 5 ml Farbstofflösung (0,200 g Bromphenolblau in 30 ml Wasser + 6 ml 0 1 n Na_2CO_3-Lösung mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt) 3 min lang ausgeschüttelt. Die organische Phase, welche den gelben Farbkomplex Reserpin-Bromphenolblau enthält, wird abgelassen und mit 20 ml reinem Chloroform 1mal nachgewaschen. Die vereinigten Extrakte werden mit 10 ml 0 1 n Natronlauge geschüttelt. Dabei wird der Komplex zerstört und der Farbstoff geht vollständig in die wäßrige Phase über. Nachgespült wird mit 95%igem reinen Äthanol. Die Farbstofflösung wird schließlich mit reinem Äthanol auf 100 ml aufgefüllt und mit Grünfilter colorimetriert. Als Vergleichslösung dient eine Lösung der Reagentien. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0—0,25 mg Reserpin erfüllt. Die Analysengenauigkeit beträgt ± 1%. — *Zur Reserpinbestimmung in Tabletten* (Raupasil Serpasil) versetzt man eine etwa 0,25 mg Reserpin entsprechende Menge der pulverisierten Tabletten mit 20 ml Pufferlösung und 5 ml Farbstofflösung, mischt gut durch, läßt 10 min stehen, schüttelt dann mit 25 ml reinem Chloroform und verfährt weiter wie oben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) 5, 401—406 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forschungs-Labor. Chem. Werke Pabianice (Polen). — [2] Booth, R. E.: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 44, 568 (1955); vgl. diese Z. 152, 317 (1956).

H.-J. Drewitz

Für die UV-spektrophotometrische Bestimmung der Mutterkornalkaloide in der Droge hat J. Bayer[1] folgendes *Verfahren* ausgearbeitet: Man extrahiert etwa 10 g gemahlenes Mutterkorn im Soxhlet 5 Std lang mit Petroläther, siebt die bei Raumtemperatur getrocknete Droge, wägt 5,00 g ab und verreibt diese mit so viel einer Suspension von 0,75 g MgO in 10 ml ausgekochtem Wasser, daß eine feuchte, aber nicht zusammenballende Masse entsteht. Diese überträgt man quantitativ in einen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben, extrahiert sie 2 Std lang auf einer Schüttelmaschine mit 40 ml peroxidfreiem Äther (Ae), dekantiert diesen und wiederholt die Extraktion mit 30 und 2mal 20 ml Ae, wobei man den letzten Auszug über Nacht auf der Droge stehen läßt. Nun verdünnt man 25 ml der mit Ae auf 100 ml aufgefüllten vereinigten Auszüge mit 25 ml Ae, schüttelt mit 4mal 10 ml, dann mit 5 ml 1%iger Weinsäurelösung aus, entfernt aus den sauren Auszügen den Äther durch Er-

wärmen im Vakuum, füllt mit Wasser auf 50 ml auf und mischt gut (Stammlösung). Einen aliquoten Teil von dieser verdünnt man mit der 5fachen Menge Weinsäurelösung und ermittelt die Extinktion bei 317 nm (e_1). Weitere 40 ml der Stammlösung neutralisiert man unter Verwendung eines elektrometrischen Gerätes mit 20%iger Natronlauge auf p_H 5.3 ± 0,2, schüttelt 5mal mit je 20 ml thiophenfreiem Benzol aus und bestimmt die Extinktion (e_2) der in der wäßrigen Phase verbliebenen wasserlöslichen Alkaloide. Die vereinigten Benzolauszüge bringt man nach sorgfältigem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat auf die Spitze einer Aluminiumoxidsäule nach Brockmann, Aktivitätsstufe III, und läßt das Benzol ablaufen. Dann eluiert man mit 25 ml 1,0% Äthanol enthaltendem Chloroform (Clf), wodurch die Ergotoxingruppe in Lösung gebracht wird. Durch weiteres Waschen mit 25 ml 4,0% Äthanol enthaltendem Clf gewinnt man die Ergotamingruppe. Jedes der beiden Eluate verdünnt man mit je 100 ml Äther, schüttelt beide Lösungen je 4mal mit 10 ml, dann mit 5 ml 1%iger Weinsäurelösung aus, entfernt die Lösungsmittel aus der sauren Lösung und bestimmt deren Extinktionen (e_3 und e_4) bei 317 nm. Da die UV-Absorption dieser Wellenlänge eine charakteristische Eigenschaft der Lysergsäure ist, deren spezifische Extinktion $E_{1\,cm}^{1\%}$ (317 nm) = 273,5 beträgt, lassen sich die einzelnen Fraktionen unter Berücksichtigung der Molekulargewichte berechnen (Formeln hierfür und Wertetabellen im Original). Analog können Secale-Alkaloide in pharmazeutischen Präparaten bestimmt werden.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **99**, 478—484 (1960). K. Söllner

Strychnin und Brucin in Tinctura und Extractum Strychni bestimmen M. Šaršúnová, J. Tölgyessy und J. Majer[1] mit Hilfe der Radiochromatographie. Die Proben werden auf dem Papier Whatman Nr. 1 in dem neutralen System Butanol-Wasser (7:3) absteigend bei 18° C chromatographiert. Die Atmosphäre wird mit beiden Phasen gesättigt. Die Entwicklung dauert 16 Std. Zur Sichtbarmachung der Flecken taucht man das Chromatogramm 3 min lang in Molybdophosphorsäurelösung, die mit ^{32}P markiert und mit 0,5% HCl angesäuert worden ist. Der Reagensüberschuß wird aus dem Chromatogramm durch 10 min langes Tauchen in das Gemisch von Wasser und 25%iger Salzsäure (10:1) ausgewaschen, das Auswaschen wird 5mal wiederholt. Die Flecken werden dann radiometrisch ausgewertet. Zur Kontrolle haben die Verff. die Flecken auch mit 1%iger Lösung von $SnCl_2$ in 3,8%iger Salzsäure sichtbar gemacht. Die Auswertung mit Hilfe des Zählers ergibt die Lage und Stärke der Flecken. Die Mengenbestimmung erfolgt an Hand der Eichkurven. — Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Vorschrift zur Herstellung der markierten Molybdophosphorsäure und eine genaue Beschreibung der Zählvorrichtung.

[1] Československ. Farmac. **9**, 339—342 (1960) [Slowakisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Kreiskontrollabor. u. Inst. phys. Chem. d. techn. Hochsch. Bratislava (Preßburg) (ČSSR). Z. Stejskal

4. Analyse von biologischem Material

Beobachtungen zur serochemischen Subfraktionierung mit Hilfe der Polarographie stellt M. Büchner[1] an. Mit der polarographischen Serumfiltratreaktion (PSF-Reaktion)[2] erzielt man nicht nur eine Subfraktionierung der Serumeiweißkörper, sondern erhält auch Einblicke in das „Bluteiweiß-Regulationsgeschehen", was Verf. in einer im Druck befindlichen Arbeit[3] ausführlich darstellt.

[1] Ärztl. Lab. **6**, 213—214 (1960). — [2] Brdička, R., u. V. Kalous: Z. physik. Chem., Sonderheft (Juli 1958). — [3] Acta biol. med. Germanica, 1960 (im Druck).
E. Müller, Würzburg

Über eine gleichzeitige flammenphotometrische Natrium- und Kaliumbestimmung in biologischen Flüssigkeiten berichtet P. A. Bott[1]. Verf. verwendet ein spezielles Zweikanalflammenphotometer, das so gebaut ist, daß etwa 0,2 μl Probenlösung zur Analyse ausreichen. Das Photometer arbeitet nach einem bereits von Ramsay[2] angegebenen Prinzip. Die kleine Probenmenge wird auf eine Platinöse pipettiert, durch eine kleine Heizspule eingedampft und die Öse dann durch die Flamme eines Brenners geführt. Zur Lichtzerlegung dient ein Gitter, und für die Natrium- und Kaliumlinie ist je ein Austrittsspalt mit Multiplier vorgesehen, deren Ströme integriert werden. Vorteile bietet diese spezielle Brenneranordnung nur dann, wenn tatsächlich nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen.

[1] Analyt. Biochemistry **1**, 17—22 (1960). Womans' Medical College of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylv. (USA). — [2] Ramsay, J. A., R. H. J. Brown und S. W. H. W. Falloon: J. exp. Biology **30**, 1 (1953). F. Rosendahl

Zur Bestimmung von μg-Mengen Gold in biologischen Flüssigkeiten beschreiben J. F. Goodwin und A. J. Bollet[1] eine *spektralphotometrische Methode*, die nach Angaben der Verff. bezüglich Empfindlichkeit, Probemenge, Störung durch Fremdsalze und Zeitbedarf die Methode von W. D. Bloch und O. H. Buchanan[2] übertreffen soll. Man schließt mit *Chlorsäure* auf, überführt in Gold(III)-chlorid, oxydiert *o-Tolidin* und photometriert bei 427 nm. — *Ausführung. Bestimmung in Serum oder Plasma.* 1—3 ml der Probe werden mit 7 ml ~28%iger Chlorsäure (siehe unten) und 4 Tr. 10%iger Kochsalzlösung bis zum Auftreten von Nebeln erhitzt. Man setzt 5 ml Wasser zu, neutralisiert mit 8%iger Natronlauge (Phenolphthalein als Indicator) und dampft bei 100—110° C bis fast zur Trockne ein. Man gibt 3 ml Königswasser zu, dampft bei 70—90° C zur Trockne ein (wobei man das gebildete Nitroxylchlorid mit Hilfe eines Luftstromes austreibt; besondere Vorrichtung im Original), setzt 1 ml frisch bereitete 0,75%ige Kaliumhydrogenfluoridlösung und 10 ml o-Tolidinlösung (siehe unten) zu und photometriert nach 20 min bei 427 nm. — *Bestimmung in Urin.* 10—50 ml Urin versetzt man mit 8—15 ml Chlorsäure und dampft bis fast zur Trockne ein. Man kühlt ab und verfährt weiter wie oben. Nach der Farbentwicklung zentrifugiert man 5 min bei 2000 U/min, um vorhandene Salze zu entfernen. Bei der *Goldbestimmung im Gewebe und Faeces* verwendet man 1—2 g feuchte oder 0,3—0,7 g trockene Substanz und verfährt wie oben angegeben. Wenn während des Aufschlusses dunkelbraune Dämpfe auftreten oder die Masse dunkelbraun wird, unterbricht man das Erhitzen, gibt 5 ml Chlorsäure zu und erhitzt dann weiter. — *Chlorsäure* (~28%). 500 g $KClO_3$ löst man in 900 ml Wasser, versetzt unter Rühren mit 375 ml 72%iger Perchlorsäure und stellt 12—24 Std in den Kühlschrank. Dann filtriert man das gebildete $KClO_4$ ab. — *o-Tolidinlösung.* Man gibt 250 mg o-Toludin zu 150 ml siedender 2 n Schwefelsäure, kocht 5 min, filtriert heiß, läßt abkühlen, zentrifugiert 5 min bei 1500 U/min und kristallisiert nochmals um. Man suspendiert dann in 1,5—2 l 1 n Schwefelsäure; 25 ml dieser gesätt. Lösung werden in einem 500 ml-Meßkolben mit 40 ml 10 n Schwefelsäure versetzt und zur Marke aufgefüllt.

[1] J. Lab. clin. Med. **55**, 965—972 (1960). Dpt. Pathology, Wayne County General Hosp., Eloise, Mich. und Dpt. Ptev. Med., School of Med., Univ. Charlottesville, Va. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **136**, 379 (1940).

Klaus Brodersen

Eine schnelle komplexometrische Methode zur Bestimmung von Calcium in Trichloressigsäureextrakten aus Knochen, Zahnbein und Zahnschmelz beschreibt J. A. Weatherell[1]. Die Methode lehnt sich an ein bereits von K. Mori[2] angegebenes Verfahren an, das die Calciumbestimmung in TCE-Extrakten von Serum, Muskeln und Nieren ermöglicht, für Extrakte der harten Gewebe jedoch

weniger gut geeignet ist. — *Arbeitsweise.* Etwa 40 mg (genau eingewogen) trockne, entfettete Knochen-, Zahnbein- oder Zahnschmelzsubstanz werden in große Reagensgläser gebracht und über Nacht mit 10 ml wäßriger TCE-Lösung (20 g Trichloressigsäure ad 100 ml) extrahiert. Die inneren Glaswandungen der Reagensgläser werden mit je 5 ml Wasser abgespült. Nach vorsichtigem Mischen und Absetzen des Niederschlags werden aliquote Mengen der überstehenden Flüssigkeit (0,5 ml im Falle von Knochen und Zahnbeinsubstanz, 0,4 ml bei Zahnschmelzsubstanz) abpipettiert. Dazu werden jeweils 3 ml Citratlösung (1 g Citronensäure werden in 100 ml Wasser gelöst und mit NaOH auf p_H 7 gebracht) und nach Vermischen 2 ml Indicatorlösung (4 mg Calcein, Fluorescein-bismethylen-imino-diessigsäure, in 100 ml 0,25 n Kalilauge gelöst) und 5 ml 3 n Kalilauge gegeben. Dann wird mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäurelösung (eine Lösung von 45 g/l wird 100fach verdünnt) titriert, bis die grüne Fluorescenz des Indicators — betrachtet gegen einen schwarzen Hintergrund — verschwunden ist. Für alle Titrationen sind gleichartige Lichtverhältnisse erforderlich. Den Ca-Gehalt findet man mittels einer Eichkurve, die mit 0—30 μÄqu. Ca aufgestellt wird. Die nach der beschriebenen Methode erzielten Ergebnisse stimmen mit denen nach der Methode von Clark-Collip[3] innerhalb einer Abweichung von weniger als 1% überein.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 610–612 (1960). Biol. Res. Unit., School of Dentistry, Univ. Leeds (England). — [2] Arch. Biochem. Biophysics **83**, 552 (1959). — [3] Weidmann, S. M., u. H. J. Rogers: Biochemic. J. **47**, 493 (1950).

R. Fresenius

Bestimmung von Strontium-90 in Knochengeweben, Milch und Pflanzen. J. Goffart[1] gibt eine neue Abtrennungsmethode an, die auf der Extraktion von ^{90}Y (der Tochtersubstanz von ^{90}Sr) mit Di-n-butylphosphorsäure (HDBP) in Dibutyläther beruht und gegenüber der Methode von H. H. Willard und E. W. Goodspeed[2] (unterschiedliche Löslichkeit des Calcium- und Strontiumnitrats in konz. Salpetersäure) den Vorteil besitzt, daß bei Einhalten eines bestimmten p_H-Wertes (Verhinderung der Phosphatfällung; in schwach sauren Lösungen bessere Extrahierbarkeit des Y als in stark sauren) die Erdalkalien (bis 5 g Ca bzw. 10—100 mg Sr oder Ba/Probe) und PO_4^{3-} nicht stören. Die Aktivität des relativ langlebigen ^{144}Ce wird durch eine zweite Messung eliminiert. Durch Stehenlassen des Untersuchungsmaterials während einiger Wochen wird eine eventuelle Störung durch ^{140}La (aus ^{140}Ba; $t_{1/2}$ = 12,5 d) behoben. — *Arbeitsweise.* Gereinigtes und mit CCl_4 entfettetes Knochengewebe wird 24 Std bei 110° C getrocknet, anschließend 4 Std bei 900° C geglüht. Den Glührückstand löst man in Salpetersäure. Nach Einstellen von p_H 1 mit Ammoniak schüttelt man die Lösung mit einer 1 n Lösung HDBP in Dibutyläther während 10 min und zentrifugiert (Verhältnis wäßriger zu organischer Phase ~5:1). Zur organischen Phase wird nun so viel Salpetersäure zugegeben, daß sie 10 n an HNO_3 ist, anschließend 10 mg Yttriumträger zugefügt. Nach vollständiger Ausfällung des Y wird filtriert und der Niederschlag unter der IR-Lampe getrocknet. Sofort mißt man die Aktivität des ^{90}Y; nach einigen Wochen Stehen wiederholt man die Messung, wenn die Aktivität des ^{90}Y abgeklungen ist. Die Zählratendifferenz gibt den wahren Gehalt der Probe an ^{90}Sr an.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **42**, 251—257 (1960). Inst. Thérapeut. expér. et Lab. Chim. analyt., Univ. Liège (Belgien). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 414 (1936).

R. Hönigschmid-Grossich

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Blut beschreiben H. Feinberg, M. Alma und J. Petzold[1]. Man versetzt 1 ml Blut mit 0,04 ml 50%iger Saponinlösung. Beide Flüssigkeiten befinden sich

in Spritzen und müssen unter Luftausschluß gemischt werden. Die Spritze zur Blutentnahme, in der das Blut auch hämolysiert wird, enthält eine kleine Menge Quecksilber zur Füllung des toten Raumes, das später beim Schütteln die Durchmischung begünstigt. Man überführt das Blut nach der Hämolyse, wieder unter Luftausschluß, in eine 1 cm-Quarzküvette, deren lichte Weite durch Einsetzen eines Glasprismas auf 1 mm reduziert ist, und mißt die Extinktion bei 655 nm (Spaltbreite 0,01 mm). Da sich die Extinktion schnell ändert (20% in 12 min), muß die Ablesung 2 min nach Zugabe des Saponins erfolgen. Das Verhältnis der molaren Extinktionen von reduziertem und oxydiertem Hämoglobin beträgt hier 6,43 ± 0,09, während Methämoglobin und reduziertes Hämoglobin praktisch gleich stark absorbieren (isobestischer Punkt etwa 660 nm). Die Gesamtmenge Hämoglobin wird gesondert durch Überführen aller Formen in die Cyanidform und Messung der Extinktion bei 540 nm[2] ermittelt.

[1] J. Lab. clin. Med. **55**, 784—789 (1960). Med. Res. Inst., Michael Reese Hosp., Chicago, Ill., und Coll. Notre Dame of Maryland, Baltimore, Md. (USA). — [2] Crosby, W. H., J. L. Munn u. S. W. Furth: US Armed Forces M. J. **5**, 693 (1954). Ursula Baumann

Bestimmung von butanolextrahierbarem Jod im Serum. D. Klein und J. M. Chernaik[1] veränderten bekannte Methoden, um das aus Serum mit Butanol extrahierbare Jod über eine alkalische Veraschung colorimetrisch zu bestimmen. — *Arbeitsweise.* 1 ml Serum wird mit 0,1 ml 10%iger Schwefelsäure und 3 ml Butanol versetzt und mit einem Spezialrührer gemischt. Nach 10 min wird zentrifugiert, das Butanol abgegossen und der Rückstand noch zweimal mit je 3 ml Butanol extrahiert. Die vereinigten Butanolextrakte werden dreimal mit 5 ml „Blau-Reagens" (wäßrige Lösung von 16 g NaOH und 5 g Na_2CO_3 in 100 ml) gewaschen und nach scharfer Trennung von der alkalischen Phase in Reagensgläsern im Wasserbad bei etwa 95° C durch einen leichten Luftstrom zur Trockne gebracht. In gleicher Weise werden Jod-Testlösungen behandelt. Nach dem Trocknen werden in jedes Glas 1 ml Albuminlösung (wäßrige Lösung von Rinderserumalbumin 50 mg/ml), 1 ml 10%ige $ZnSO_4$-Lösung, 1 ml 0,5 n Natronlauge gegeben und sorgfältig gemischt. Nach 10 min wird zentrifugiert, jedes Gefäß mit 0,5 ml 4 n Na_2CO_3-Lösung überschichtet und in einem Ofen bei 105° C getrocknet (notfalls auf 150° C steigern). Anschließend werden die Proben bei 600° C in 3 Std verascht. Die Aschen werden in 8 ml einer Mischung von 2,4 n Salzsäure, 7 n Schwefelsäure und Wasser (1:1:2) aufgenommen und nach $^1/_2$ Std zentrifugiert. 4 ml davon werden in einer Küvette mit 0,5 ml 0,1 n $NaAsO_2$-Lösung versetzt und 10 min auf 37° C gehalten. Nach langsamer Zugabe von 1 ml Cer(IV)-ammoniumsulfatlösung [12,65 g $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, 230 ml 7 n Schwefelsäure, mit Wasser auf 1000 ml verdünnt] wird nach genau 15 min die Extinktion im Klett-Summerson-Photometer mit Filter Nr. 42 gemessen. Von zugesetztem Jod wurden 95% wiedergefunden.

[1] Clin. Chemistry **6**, 476—484 (1960). Long Island Labs., Flushing, N.Y. (USA). A. Niemann

Die quantitative Trennung von Cholinestern läßt sich nach E. Heilbronn und B. Carlsson[1] mit der Hochspannungselektrophorese bei einem p_H von 4—5 durchführen. — *Arbeitsweise.* Die Ester bzw. ihre Hydrohalogenide werden, in Wasser gelöst, auf einen Papierstreifen aufgebracht und in der bereits früher beschriebenen Apparatur[2] bei 1500 V und 30 V/cm der Elektrophorese unterzogen (30—60 min, 12—13° C). Nach der Trennung wird der Papierstreifen an der Luft getrocknet. Die Cholinverbindungen werden mit Dipikrylamin oder mit Phosphormolybdänsäure nachgewiesen. Zum Nachweis kann auch Eisenhydroxamat ver-

wendet werden. Die relativen Beweglichkeiten der einzelnen Verbindungen (Bezugssubstanz: Cholinhydrochlorid) sind im Original wiedergegeben.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 257—259 (1960). Forschungsinst. f. nat. Verteidigung, Sundbyberg (Schweden). — [2] HEILBRONN, E.: Acta chem. scand. **12**, 1492 (1958). G. KAINZ

Über die chromatographische Abtrennung von serinhaltigen Phosphatiden aus Rattenhirn berichten C. LONG, B. SHAPIRO und D. A. STAPLES[1]. Die in Chloroform-Methanol-Wasser (44,5:44,5:11) gelösten Lipoide gibt man auf eine kurze Aluminiumoxidsäule (2,5 · 1 cm), eluiert mit 200 ml des gleichen Lösungsmittels 30 min lang und dann mit Äther-Äthanol-0,04 n Kalilauge (10:7:5), wobei man in acht 15 ml Fraktionen die etwas verunreinigten serinhaltigen Phosphatide erhält. Die Eluate werden zur Trockne gebracht, in Chloroform-Methanol (2:1) gelöst, mit Kaliumchloridlösung gewaschen und auf einer Kieselsäurekolonne nochmals gereinigt.

[1] Biochemic. J. **75**, 17P (1960). Inst. Basic. Med. Sci., Royal College Surgeons, London (England). E. MÜLLER, Würzburg

Aminosäuren. *Die Rotationsdispersion von 17 Aminosäuren bekannter Reinheit*, d. h. die Abhängigkeit der optischen Drehung von der Wellenlänge, wird von J. SETO[1] gemessen. Aus der vereinfachten Drude-Gleichung[2] wird die Molardispersion $(M) = A/(\lambda^2 - \lambda_c^2) - B/\lambda^2$ jeder Aminosäure berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Die graphische Darstellung von $1/(M)$ gegen λ^2 ergibt in allen Fällen außer Tyrosin eine Gerade. Demnach sollte mit Hilfe dieser Methode die Reinheitsprüfung von Aminosäuren möglich sein. Ferner wird der Zusammenhang zwischen dem UV-Absorptionsmaximum λ_{max} und λ_c, das aus obiger Gleichung erhalten wird, untersucht (λ_c = spezifische Schwingungswellenlänge mit der Rotation = 0).

[1] Jap. Analyst **9**, 672—679 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Ajinomoto Co., Inc., Kawasaki (Japan). — [2] DRUDE, P.: Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., S. Hirzel, Leipzig 1906. E. BANKMANN

Eine präparative Säule zur Isolierung von Aminosäuren mit Hilfe von Ionenaustauschern, welche eine 24fach größere Kapazität als die von S. MOORE und W. H. STEIN[1] entwickelte analytische Kolonne besitzt, beschreiben E. A. TALLEY und W. L. PORTER[2]. Die Kolonne (Abb. 1) wird mit nach[1] vorbereitetem Dowex-50x8 (200—400 mesh) gefüllt, welches in Pufferlösung p_H 3,42 suspendiert ist. Durch Vergleich mit einer analytischen Kolonne wurde festgestellt, daß die präparative Säule eine gleich gute, zum Teil sogar bessere Auftrennung der Aminosäuren ermöglicht.

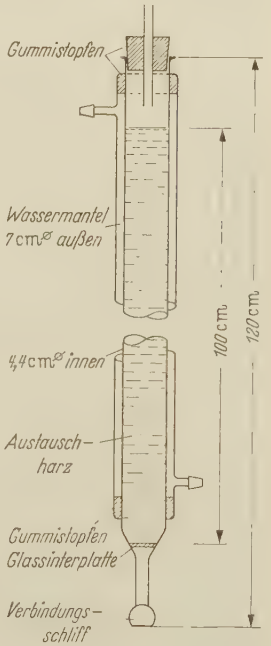


Abb. 1. Präparative Säule zur Aminosäurebestimmung nach TALLEY und PORTER

[1] J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952). — [2] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 434—437 (1960). Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA). H. GARSCHAGEN

F. W. van Klaveren und G. Vaillancourt[1] beschreiben an Hand von Abbildungen eine *Methode zur papierchromatographischen Trennung von Aminosäuren.* Auf einem Rundfilter von 33,3 cm ∅ werden von einer Stelle aus (Kreis von 2,2 cm ∅) 3 schmale Einschnitte mit einem Winkelabstand von 37° versehen. Ein Segment davon dient zum Nachweis mit Ninhydrin, während die anderen ausgeschnitten und nach Gruppen eluiert werden. Zur Gruppenelution dient n-Butanol-Methyläthylketon-Diäthylamin-Wasser (20:20:2:10). In 18 Std wandert die Lösungsmittelfront bei 19° C etwa 230 mm. In besonderer Apparatur werden dann die Abschnitte eluiert und getrocknet. Für die Auftrennung der Gruppen wird einerseits Lutidin-Wasser (3:2), andererseits tert. Butanol-Ameisensäure-Wasser (75:0,8:24,2) verwendet. Die Ergebnisse dieser Horizontalpapierchromatographie sind in einer Tabelle wiedergegeben.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 374—375 (1960). Fish. Res. Board, Techn. Stat., Grande-Rivière, Que. (Canada). B. Rossmann

Eine quantitative Bestimmung von 21 freien Plasma-Aminosäuren bei gesunden Versuchspersonen nehmen H. G. Knauff, P. Dieterle und H. Zickgraf[1] vor. Damit werden alle wichtigen Aminosäuren vollständig erfaßt, so daß aus diesen Werten der freie Gesamt-Aminostickstoff des Blutplasmas errechnet werden kann. — *Arbeitsweise.* 10 ml Blutplasma werden mit Aceton in der Kälte enteiweißt, nach den Angaben von R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin[2] elektrolytisch entsalzt, zur Trockne eingeengt und mit 0,4 ml 0,1 n Salzsäure wieder aufgenommen. Diese Lösung wird nach der Methodik von F. G. Fischer und H. Dörfel[3] auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043b mit folgenden Fließmitteln aufsteigend chromatographiert: 1. Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5); 2. Methyläthylketon-Pyridin-Wasser (7:1, 5:1,5) und 3. Isopropanol-Eisessig-Wasser (7:1, 5:1,5). Nach 24 Std werden die Chromatogramme getrocknet, erneut 24 Std im gleichen Gemisch entwickelt, wieder getrocknet und dann mit Ninhydrin (0,5 g Ninhydrin + 100 ml Aceton + 5 ml Wasser + 5 ml Eisessig) angefärbt. Anschließend werden die Papierstreifen mit Transparenzöl im Vakuum transparent gemacht und die Banden mit einem direkt schreibenden Extinktionsmeßgerät ausgewertet. Die Extinktionskurven werden in üblicher Weise ausplanimetriert und die erhaltenen Werte für die Plasma-Aminosäuren jeweils auf die gleichzeitig auf demselben Bogen mitchromatographierten Testaminosäuren bekannter Menge bezogen. Fehlermöglichkeiten durch ungleichmäßiges Wandern im Papier oder durch unterschiedliche Ninhydrinfärbung von Bogen zu Bogen werden dadurch vermieden.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **316**, 186—198 (1959). II. Med. Klinik d. Univ. München. — [2] Biochemic. J. **41**, 590 (1947). — [3] Biochemic. J. **324**, 544 (1953). H. Garschagen

Eine Bestimmung von N-endständigen Aminosäuren in Peptiden, die auf der von P. Edman[1] beschriebenen Methode beruht, wird von J. Sjöquist[2] am Insulin entwickelt. — *Arbeitsweise.* Man löst etwa 4 mg Insulin in 0,6 ml Triäthylaminacetatpuffer (p_H 10,1) und setzt 0,6 ml Aceton-Phenylisothiocyanat[3] zu. Man schüttelt um und hält das verschlossene Gefäß 2 Std bei 40° C. Dann setzt man einige Tropfen Eisessig zu und dampft das Aceton im Exsiccator an der Ölpumpe ab. Diese Manipulationen (Reaktion mit dem Thiocyanat) wiederholt man noch zweimal. Die vereinigten wäßrigen Phasen extrahiert man fünfmal mit je 0,5 ml eines Gemisches Benzol-Äthylenchlorid (7:3), das mit 0,1 n Natronlauge gesättigt ist. Dann dampft man im Vakuum zur Trockne ein, setzt 0,1 ml Wasser und 0,2 ml Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, zu und erwärmt 2 Std auf 40° C.

Man dampft im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxid zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 1 ml Wasser auf und extrahiert dreimal mit je 1 ml der organischen Phase eines Gemisches von Äthylacetat und Äthylenchlorid (15:5), das mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt ist. Die vereinigten Extrakte dampft man unter Stickstoff bei Zimmertemperatur zur Trockne ein, löst den Rückstand in 0,2 ml 90%iger Essigsäure und trägt 10 oder 20 μl-Portionen auf Filtrierpapier auf. Man chromatographiert nach der früher beschriebenen Methode[4] und findet 87—100% der enthaltenen Aminosäuren *(Glykokoll, Phenylalanin, Valin, Isoleucin* und *Asparagin)* wieder.

[1] Acta chem. scand. **4**, 277 (1950). — [2] Ark. Kemi **14**, 291—293 (1959). Dept. physiol. Chem., Univ. Lund (Schweden). — [3] Sjöquist, J.: Ark. Kemi **11**, 129, 151 (1957); vgl. diese Z. **162**, 461, 462 (1958). — [4] Sjöquist, J.: Ark. Kemi **14**, 323 (1959); vgl. diese Z. **178**, 314 (1960/61). Ursula Baumann

Die quantitative Bestimmung der freien und gebundenen Aminosäuren im Blutserum führt W. Gerok[1] *durch Elutionschromatographie an Ionenaustauschern aus.* Die Säuren (*Asparaginsäure, Glutaminsäure, Prolin, Citrullin, Glykokoll, Alanin, α-Aminobuttersäure, Cystin, Valin, Methionin, Isoleucin, Leucin, Tyrosin, Phenylalanin, Ornithin, Lysin, Histidin, Arginin, Threonin* und *Serin*) werden, außer den beiden letzten, vor und nach saurer Hydrolyse bestimmt. Nach der Hydrolyse tritt eine erhebliche Zunahme der *Glutaminsäure-, Asparaginsäure-, Glykokoll-* und *Phenylalanin*-Konzentration auf. — *Arbeitsweise.* Man zentrifugiert Blut aus der Cubitalvene nach der Gerinnung und saugt das Serum ab. Zu 18 ml Serum gibt man unter Rühren 18 ml 20%ige Trichloressigsäure, zentrifugiert und gießt die überstehende Lösung durch ein Filter ab. Man extrahiert 32 ml des Filtrats mehrfach mit Äther und dampft sie dann bei 14 mm Quecksilber und 60—70° C im Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 4 ml Citratpuffer p_H 2,2 auf. 1,0 ml (bzw. 0,75 ml) dieser Lösung verwendet man zur „Analyse vor der Hydrolyse", 2,0 ml versetzt man mit 20 ml 6 n Salzsäure und kocht 6 Std am Rückfluß. Man dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mehrfach in Wasser auf und dampft wieder ein. Man nimmt ihn schließlich in 2 ml Citratpuffer p_H 2,2 auf und verwendet 1,0 ml (bzw. 0,75 ml) dieser Lösung zur „Analyse nach der Hydrolyse". Man bringt die Lösungen auf Amberlit CG 120 Typ III-Säulen auf und bestimmt die Säuren im Eluat. Dazu wird hier das von K. Hannig[2] entwickelte Gerät der Fa. Bender und Hobein verwendet, in dem die Extinktion automatisch registriert wird und das nach demselben Prinzip arbeitet, wie die Apparatur von D. H. Spackman, W. H. Stein und S. Moore[3].

[1] Klin. Wschr. **38**, 1212—1215 (1960). Med. Univ. Klinik, Marburg (Lahn). — [2] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 51 (1959); vgl. diese Z. **172**, 151 (1960). — [3] Analyt. Chemistry **30**, 1190 (1958); vgl. diese Z. **167**, 224 (1959).
Ursula Baumann

Die Bestimmung von Cystin und Cystein auf Grund der Induktion der Reaktion von Natriumazid und Jod wird von Z. Kurzawa u. Mitarb.[1,2] empfohlen. Das Verfahren ist schon zur Ermittlung von Sulfid- und Thiosulfatspuren benutzt worden[3]. — *Ausführung. Bestimmung von Cystin* (in Hydrolysaten von Insulin, Humanhaaren, Schafwolle, Blut, Bier, Mehl usw.)[1]. Zur Aufstellung der Eichkurve versetzt man 50 ml dest. Wasser mit steigenden Mengen (0,05—1 mg) Cystin, fügt 2 g Natriumazid in Lösung und 6 ml 0,1 n Salzsäure zu, ergänzt mit Wasser zu 100 ml und läßt unter mechanischem Rühren 10 ml 0,02 n Jodlösung aus der Pipette zufließen. Nach 30 min titriert man den Jodüberschuß mit 0,02 n Natriumarsenitlösung gegen Stärke zurück. Die in der Reaktion verbrauchten Jodmengen in Milligramm trägt man im Koordinatensystem gegen die entsprechende Menge

Cystin auf. Mit Hilfe dieser Eichkurve wertet man die Ergebnisse der Titration von Lösungen unbekannten Cystingehalts aus. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 3%. Zwei Parallelbestimmungen dauern insgesamt 40 min.

Zur Bestimmung von Cystein[2] versetzt man 75 ml einer 0,001—0,18 mg Cystein enthaltenden Lösung mit 2 g Natriumazid und 6 ml 0,1 n Salzsäure, ergänzt zu 100 ml mit Wasser, läßt unter starkem Rühren 10 ml 0,04 n Jodlösung zufließen und titriert nach 20—30 sec mit 0,04 n Natriumarsenitlösung gegen Stärke zurück. Die Cysteinmenge wird einer unter den gleichen Bedingungen gewonnenen Eichkurve entnommen. Eine Doppelbestimmung dauert bei hellem Bier und Milch ca. 15 min, bei Weizenmehl (wegen des notwendigen längeren Schüttelns) 30 min. Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 4%. Die Bestimmung wird von Cystin in Mengen bis zu 0,8 mg und von Methionin bis zu 0,2 mg nicht gestört, da diese Verbindungen die Jod-Azid-Reaktion sehr viel weniger intensiv induzieren. Aus diesem Grunde lassen sich *Cystein und Cystin* nebeneinander bestimmen, wenn von letzterem nicht mehr als 0,8 mg in der Lösung enthalten sind. In einem aliquoten Teil der Lösung ermittelt man, wie vor beschrieben, das Cystein. In einem zweiten aliquoten Teil titriert man den Jodüberschuß erst 30 min nach Zusatz der 0,04 n Jodlösung zurück. Die in dieser Probe verbrauchte Jodmenge entspricht der Summe von Cystin und Cystein. Doppelbestimmungen beanspruchen nicht mehr als 40 min. Im hellen Bier wurden neben 0,0075% Cystein noch 0,014% Cystin festgestellt. Diese schnelle und einfache Methode ist auch für klinisch-chemische Untersuchungen (Blut, Serum) geeignet.

[1] Kurzawa, Z.: Chem. analit. (Warszawa) **5**, 325—326 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst.-allg. Chem., Polytechnik Poznań (Polen). — [2] Kurzawa, Z., u. A. Suszka: Chem. analit. (Warszawa) **5**, 327—329 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [3] Kurzawa, Z.: Chem. analit. (Warszawa) **5**, 551, 567 (1960).

H. Freytag

Die Bestimmung von Methionin sowie von Methionin und Cystin nebeneinander auf Grund der Reaktion von Natriumazid mit Jod beschreibt Z. Kurzawa[1] im Anschluß an seine Versuche zur Bestimmung von Cystein und Cystin[2]. Die Verfahren gründen sich auf das verschiedene Induktionsvermögen schwefelhaltiger Aminosäuren, auf den Umsatzgrad und auf die Geschwindigkeit der Reaktion von Natriumazid mit Jod. Die beiden Größen (Umsatzgrad, Reaktionsgeschwindigkeit) besitzen im Fall des Cysteins sehr hohe Werte; das Cystin bewirkt einen hohen Umsatzgrad bei kleiner Reaktionsgeschwindigkeit, das Methionin wirkt im umgekehrten Sinn. Aus diesem Grund ist die Empfindlichkeit der Methioninbestimmung niedrig (Konzentrationsbereich der Bestimmung von 0,3—15,0 mg/100 ml), andererseits ermöglicht diese Tatsache die Bestimmung von Methionin neben Cystin (bis zu einer Konzentration von 1,0 mg/100 ml der zweiten Komponente) bzw. von Cystin neben Methionin (bis zur Konzentration von 0,3 mg/100 ml Methionin). — Die Bestimmungen werden ebenso durchgeführt wie die Bestimmungen von Cystin bzw. Cystein[2].

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 331—332 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechnik Poznań (Polen). — [2] Kurzawa, Z.: Chem. analit. (Warszawa) **5**, 325, 327 (1960); vgl. das vorstehende Referat.

M. Hřivnáč

Über den radioautographischen Nachweis von Stoffwechselprodukten von ^{35}S-DL-Cystin berichten D. Cavallini, C. DeMarco, B. Mondovi und L. Tentori[1]. Zwei männliche Ratten von 200 g erhalten ^{35}S-DL-Cystin intravenös mit je einer Aktivität von 2 mC. Von einem Tier werden 2 Std später die Nierenextrakte untersucht, vom anderen der unter Toluol gesammelte 24 Std-Harn. Auf zweidimensionalen

Chromatogrammen (1. Richtung wassergesättigtes Phenol, 2. Collidin-Lutidingemisch mit Wasser gesättigt) sind bei Radioautographie (10—20 Tage) und nachfolgender Ninhydrinbehandlung eine Reihe, teilweise sich genau deckende Flecke vorhanden. Davon ließen sich im Vergleich mit authentischen Substanzen *Taurin, Hypotaurin, Thiotaurin, Thiazolidincarbonsäure* und *Cysteinsulfonat* identifizieren. Die mit 8 Abbildungen belegten Befunde werden diskutiert.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 20—24 (1960). Inst. Biol. Chem., Univ. Modena u. Rom, und Lab. Biol., Ist. Sup. Sanità, Rom (Italien).

E. Müller, Würzburg

Über eine Bestimmung der ε-Aminogruppen, die mit Formol gekoppelt sind, im Lysin berichten J. Blass und M. Raynaud[1]. Die Methode wird an Rinderserumalbumin erprobt und ist auf Anatoxine (Tetanus und Diphterie) anwendbar[2]. Die Gruppen werden mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol umgesetzt[3,4] und die Extinktion der Derivate nach der Hydrolyse direkt oder nach einer Chromatographie an Silicagel[5,6] oder Papier[4] spektrophotometrisch bestimmt.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **42**, 491—494 (1960). Serv. Chim. Bactérienne, Inst. Pasteur, Annex de Garches, Seine-et-Oise (Frankreich). — [2] Raynaud, M., J. Blass u. A. Turpin: C.R. Acad. Sci. **245**, 862 (1957). — [3] Sanger, F.: Biochemic. J. **39**, 507 (1945). — [4] Fraenkel-Conrat, H., J. I. Harris u. A. L. Levy: Methods Biochem. Anal. **2**, 359 (1955). — [5] Porter, R. R.: Methods in Enzymol. **4**, 221 (1957). — [6] Eisen, H. N. u. M. Tabachnik: J. exp. Medicine **108**, 773 (1958).

Ursula Baumann

Trennung von Jodtyroessigsäuren. Über die papierelektrophoretische Trennung von *4-(4'-Hydroxyphenol)-3,5-dijodphenylessigsäure (Dijodtyroessigsäure, TA_2), 4-(4'-Hydroxy-3'-jodphenol)-3,5-dijodphenylessigsäure (Trijodtyroessigsäure, TA_3)* und *4-(4'-Hydroxy-3,5-dijodphenol)-3,5-dijodphenylessigsäure (Tetrajodtyroessigsäure, TA_4)* berichten F. Bresciani und G. Salvatore[1]. Auf Whatman-Papier 3 MM erhält man mit 0,02 m Lösungen der 3 Säuren in Ammoniak bei 95 V/cm bei p_H 10,3 in 40 min eine gute Trennung der 3 Verbindungen: TA_2 12 cm, TA_3 14 cm und TA_4 15 cm. Die mit einer Abbildung und einer Tabelle belegten Befunde werden diskutiert.

[1] Atti Accad. naz. Lincei **27**, Ser. 2, 255—258 (1959). Ist. Patol., Univ. Neapel (Italien).

E. Müller, Würzburg

Die Bestimmung der Sulfhydryl-Gruppen in reduziertem Keratin (aus Haaren) führen H. H. Stein und J. Guarnaccio[1] aus. Die Methode beruht darauf, daß sich die Sulfhydryl-Gruppen mit Jodacetamid umsetzen lassen. Der dabei gebildete Jodwasserstoff wird mit Silbernitrat titriert. — *Ausführung.* Man verwendet Haarproben, die mit basischem Thioglykolat reduziert worden sind[2,3]. Etwa 75 mg dieses Materials wäscht man gut mit Isopropylalkohol aus und tupft es trocken. Man extrahiert die Probe 2 Std in einem Mikro-Soxhlet-Apparat (Entfernung des noch anhaftenden Thioglykolates), spült sie mit Isopropylalkohol ab und trocknet sie zwischen Filtrierpapier. 20 mg des Materials trocknet man in einem austarierten Reagensglas 1 Std bei 110° C in einem Vakuum-Ofen, läßt in einem Stickstoffgefüllten Exsiccator abkühlen und wägt zurück, um das genaue Gewicht der Probe zu ermitteln. Man setzt 9,8—10,2 mg Jodacetamid und 10 ml Borat-Puffer p_H 10,0 zu und läßt 45 min stehen, wobei man alle 15 min umrührt. Man entnimmt 5 ml der Lösung, setzt ihr so viel 6 n Salpetersäure zu — meist genügen 3 Tr. — daß der p_H-Wert unter 7 sinkt und gibt dann Natriumbicarbonat-Lösung zu, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Der p_H-Wert liegt jetzt zwischen 7 und 8. Zur Titration taucht man eine Silberelektrode und einen Schenkel einer 1 m Ammonium-

nitrat-4% Agar-Salz-Brücke in die Probe. Der andere Schenkel befindet sich in einem Gefäß mit 1 m Ammoniumnitratlösung, das außerdem eine Kalomel-Elektrode enthält. Die Zuführungen der Elektroden verbindet man mit einem p_H-Meter (hier Beckman p_H-Meter, Modell G). Man läßt 10^{-3} n Silbernitratlösung aus einer Halbmikrobürette zutropfen, gegen den Endpunkt in 0,060 ml-Portionen. Der SH-Gehalt errechnet sich nach der Formel: mÄquiv. SH/g = Normalität der Silbernitratlösung · verbrauchte Milliliter · 2/Gewicht der Probe.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 89—97 (1960). Res. Labs., The Toni Comp., Chicago, Ill. (USA). — [2] Goddard, D., u. L. Michaelis: J. biol. Chemistry **106**, 605 (1934); **112**, 112 (1935). — [3] Patterson, W., W. Geiger, L. Mizell u. M. Harris: J. Res. Natl. Bur. Standards **27**, 89 (1941). Ursula Baumann

Die Anwendbarkeit der Winzlerschen Methode[1] zur Serummucoidbestimmung untersuchen T. M. Asher und G. R. Cooper[2]. „*Seromucoid*" ist ein heterogenes Material, das *Orosomucoid, MP-1, Glykoprotein, α-2-Glykoprotein, Neuraminsäure, Sialinsäure, Intrinsic Faktor Mucoprotein* und *Glucosamin* enthält. Seine Konzentration im Serum weicht bei manchen Erkrankungen, z. B. rheumatischer Natur, stark vom Normalen ab, so daß die Bestimmung diagnostisch ausgewertet werden kann. Die Seren werden in 3 verschiedenen Verdünnungen untersucht. Bei normalen Seren stimmen die Werte der Bestimmungen innerhalb der Fehlergrenze (16 mg/100 ml Rinderserumalbumin-Protein) überein, bei Erkrankungen differieren sie erheblich. — *Arbeitsweise.* Man verdünnt 1,5 ml Serum mit 2,5 ml isotonischer Kochsalzlösung (bzw. 0,5 ml mit 3,5 ml, 0,33 ml mit 3,7 ml, entsprechend einer Endverdünnung von 1:4, 1:12, 1:20), setzt innerhalb 30 sec unter Rühren 2 ml 1,8 m Perchlorsäure zu und läßt 15 min bei Zimmertemperatur stehen. Man filtriert durch ein trockenes Whatman-Filter Nr. 5, pipettiert 1 ml des Filtrates in ein Zentrifugenglas und setzt 1 ml 5%ige Phosphorwolframsäure in 2 n Salzsäure zu. Nach 10 min zentrifugiert man 15 min mit 800—1000 g. Man gießt die überstehende Lösung ab und läßt das Glas 30 min austropfen und trocknen. Dann gibt man 0,5 ml Kochsalzlösung und 3,0 ml Biuret-Reagens[3] zu, schüttelt um und läßt 30 min im Dunkeln stehen. Man mißt die Extinktion bei 540 nm gegen Kochsalzlösung. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, die täglich neu aufgestellt werden muß. Als Standard verwendet man Rinderserumalbumin-Lösung, die man mit Biuret-Reagens umsetzt (siehe oben).

[1] Winzler, R. J.: In „Methods of Biochemical Analysis", S. 279, 2. Auflage, New York, Intersci. 1955. — [2] Clin. Chemistry **6**, 189—198 (1960). Hematology & Biochem. Section, Communicable Disease Center, US. Dep. Health, Educat. Welfare, Atlanta, Ga. (USA). — [3] Gornall, A. G., C. J. Bardawill u. M. M. David: J. biol. Chemistry **177**, 751 (1949); vgl. diese Z. **133**, 457 (1951).

Ursula Baumann

Eine Ultramikromethode zur Bestimmung der Glucose in biologischen Flüssigkeiten unter Verwendung von Glucoseoxydase beschreiben G. R. Kingsley und G. Getchell[1]. *Zur Bestimmung im Plasma* mischt man in einer Küvette 0,02 ml Plasma mit 4,5 ml Peroxydase-Puffer (siehe unten), setzt 0,5 ml Glucoseoxydase (siehe unten) zu und stellt die Probe genau 30 min in ein Wasserbad von 37° C. Man gibt unter ständigem Rühren 1,5 ml 50%ige Schwefelsäure zu und kühlt einige Minuten in Wasser ab. Dann mißt man die Extinktion bei 530 nm gegen eine Blindprobe, in der die Schwefelsäure vor der Inkubation zugesetzt wird. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, die man mit einer Lösung von 1 g Glucose in 100 ml 0,25%iger Benzoesäure aufnimmt. — *Zur Bestimmung im Urin* verdünnt man 1 ml Urin mit 19 ml Wasser, setzt 1,5 g Lloyd's Reagens und 50 mg Norit zu, schüttelt 6 min und filtriert. Man verwendet 0,02 ml des Filtrats zur

Bestimmung, wie bei Plasma. — *Peroxydase-Puffer.* Man gibt 5 mg Peroxydase zu 59 ml 0,1 n Natronlauge und 125 ml 0,1 n Kaliumdihydrogenphosphatlösung (13,62 g KH_2PO_4 bei 100° C getrocknet und zu 1 Liter in Wasser gelöst). Man verdünnt auf 500 ml, schüttelt um und gibt 5,0 ml 1%ige o-Dianisidinlösung in Methanol zu. Das Reagens ist im Eisschrank einige Wochen haltbar. — *Glucoseoxydase.* Man löst 250 mg Glucoseoxydase in 25 ml Wasser, schüttelt lebhaft um und filtriert.

[1] Clin. Chemistry **6**, 466—475 (1960). Clin. Biochem. Lab., Vet. Administration Center, und Dep. Physiol. Chem., School of Med., Univ. Los Angeles, Calif. (USA). URSULA BAUMANN

Über die Papierchromatographie von Heparin und verwandten schwefelhaltigen Mucopolysacchariden berichten L. SPOLTER und W. MARX[1]. Im absteigenden Verfahren lassen sich auf frischem Whatman-Papier Nr. 1 mit einem Laufmittelsystem aus 0,04 m Ammoniumformiat p_H 4,3 (mit Ameisensäure auf diesen Wert eingestellt) und Isopropanol (65:35) Heparin und Chondroitinsulfat gut trennen. Um auf altem Papier (1 Jahr geschützt gelagert) die gleichen Resultate zu erhalten, muß das Mischungsverhältnis 70:30 sein. Zur Untersuchung gelangen *Rinder-, Mäusemastzellentumor-, Ratten-, Schaflungenheparin, β-Heparin, Chondroitinsulfat, Heparitinsulfat* und *α-Heparinmonosulfat.* Alle untersuchten Heparinpräparate geben einen metachromatischen Fleck mit einem R_f-Wert von rund 0,5, nur käufliches Rinderheparin zeigt noch einen zweiten mit etwas höherem R_f-Wert, und Mäusemastzellentumorheparin weist einen zweiten Fleck auf gleicher Höhe mit Chondroitinsulfat (Front) auf. Die mit Abbildungen belegten Befunde werden besprochen.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **38**, 123—129 (1960). Dep. Biochem. Nutrition, Univ. Los Angeles, Calif. (USA). E. MÜLLER, Würzburg

Über das elektrophoretische Verhalten von Adrenalin (I) und Arterenol (II) als Reinsubstanz und in Harn bzw. Serum berichten W. GROSS und E. AMBS[1]. Unterwirft man Lösungen von reinem I und II der Elektrophorese auf einem 34×18 cm großen, mit einer durch Zusatz von Eisessig auf p_H 7,2 eingestellten Mischung von 100,0 ml Pyridin und 900,0 ml 0,2 m Natriumacetatlösung getränkten Bogen Macherey & Nagel Nr. 214-Papier bei einer Spannung von 750 V mit einer Stromstärke von 30 Milliamp., so erreichen innerhalb von 4 Std I eine Laufstrecke von 11 cm, II von 11,5 cm Länge in Richtung der Anode. Essigesterextrakte aus Harn oder Serum ergeben dagegen bei gleicher Behandlung 2 deutlich getrennte Banden, die nur 1,5 bzw. 2 cm in Richtung der Anode wandern. Setzt man Harn oder Serum reines I und II zu, so zeigen die Essigesterausschüttelungen die gleiche Erscheinung. Verff. halten es für wahrscheinlich, daß beide diazopositiven Substanzen den von W. v. STUDNITZ und A. HANSON[2] nicht identifizierten Banden 11 und 12 entsprechen.

[1] Naturwissenschaften **47**, 179 (1960). Med. Poliklinik, Univ. Würzburg und Univ.-Kinderklinik Würzburg. — [2] Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 101 (1959).
K. SÖLLNER

Eine Methode zur Bestimmung von Methämoglobin im Blut geben G. E. MARTIN, J. I. MUNN und L. BISKUP[1] an. Es handelt sich um eine Auswertung der Extinktion von Methämoglobin bei 630 nm unter Berücksichtigung der Störung durch andere Blutfarbstoffe, wobei das Gesamthämoglobin als Cyanmethämoglobin bestimmt wird. — *Ausführung.* 1 ml Oxalatblut (10—15 mg Ammoniumoxalat/ml) zentrifugiert man 10 min bei 2500 U/min, entfernt mit einer Capillare Plasma und weiße Blutkörperchen und füllt zur Hämolyse mit 1%iger Saponinlösung zu 4 ml auf.

0,2 ml pipettiert man in 5 ml Citrat-Phosphatpufferlösung von p_H 6,0 (siehe unten) zentrifugiert zur Beseitigung von Reststroma 1 min bei 2500 U/min, gibt 3,5 ml in eine Küvette und mißt innerhalb 45 sec die Extinktion bei 630 nm = D_1 (eine Mischung von Oxy- und/oder Methämoglobin). Nach Zusatz von 0,05 ml 10%iger Natriumcyanidlösung mischt man mit einem Glasstab nur durch Auf- und Abbewegen und mißt wieder bei 630 nm = D_2 (ein Cyanidporphyrinderivat und/oder Cyanmethämoglobin). Abermals 0,2 ml Hämolysatlösung behandelt man genau wie oben angegeben, pipettiert 3,5 ml Überstand in eine Küvette, versetzt mit 0,05 ml 20%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung, mischt wie oben und mißt die Extintion bei 630 nm = D_3 (Methämoglobin). Gesamthämoglobin (Met-, Cyan- und Oxy-Hb) bestimmt man als Cyanmethämoglobin nach W. H. Crosby, J. I. Munn und F. W. Furth[2]. Die Methämoglobinkonzentration ist dann: $[(D_1 - D_2)/(D_3 - D_2)] \cdot$ (Gesamt-Hb in g/100 ml Blut) = Met-Hb in g/100 ml Blut. — *Citrat-Phosphatpufferlösung.* 7,74 g Citronensäuremonohydrat und 33,86 g Dinatriumphosphatheptahydrat löst man in Wasser zu 1 l.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 743—746 (1960). Food and Drug Administ., Dept. Health, Educat., Welfare, Washington, D. C. (USA). — [2] U.S. Armed Forces Med. J. **5**, 693 (1954). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung von Hyaluronidase am Tier teilen G. Valette und C. Massé[1] mit. Es handelt sich um eine Modifikation des von G. Valette und M. Ranson[2] angegebenen Verfahrens. Mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min infundiert man isotonische Natriumchloridlösung am Vorderlauf 2,5—3 kg schwerer Kaninchen subcutan, bis 8 cm Quecksilberdruck erreicht ist. Dann injiziert man in den Schlauch der Infusionslösung kurz oberhalb der Nadel 0,5 ml verschiedener Konzentration des zu prüfenden Präparates und beobachtet den Druckabfall, der sich auch am Kymographion registrieren läßt. Man benötigt für 1 Bestimmung 5—6 Tiere.

[1] Ann. pharmac. franç. **18**, 97—101 (1960). Fac. Pharmacie, Lab. Pharmacodynamie et C.N.R.S. (Frankreich). — [2] Ann. pharmac. Franç. **12**, 761 (1954).
E. Müller, Würzburg

Eine schnelle spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Monoaminoxydase geben H. Weissbach, T. E. Smith, J. W. Daly, B. Witkop und S. Udenfriend[1] an. Sie beruht auf der Beobachtung, daß Monoaminoxydase Kynuramin zu 4-Hydroxychinolin oxydiert. Im selben Maß, in dem das Kynuraminmaximum von 360 nm verschwindet, erscheinen die beiden 4-Hydroxychinolinmaxima: 315 und 329 nm. Das Verfahren läßt sich direkt auf Gewebshomogenate anwenden. — *Ausführung.* Den in der Quarzküvette befindlichen Gewebsextrakt versetzt man mit etwa 0,3 μMol Kynuramin, 0,3 ml 0,5 m Phosphatpufferlösung von p_H 7,4 und füllt mit Wasser zu 3 ml auf. Man mißt sofort die Extinktion bei 360 nm gegen einen Blindansatz, bei dem Kynuramin durch Wasser ersetzt ist, und kontrolliert die Abnahme der Extinktion in bestimmten Zeitintervallen (Minuten), deren Dauer von der jeweiligen Fermentaktivität abhängt. Bei groben Gewebspräparationen sind die Ablesungen der 1. min ungenau, da sich noch Partikel absetzen. Die Aktivität drückt man als Änderung der Extinktion bei 360 nm/Zeiteinheit aus. Die Darstellung von Kynuramin nach einem modifizierten Verfahren ist beschrieben.

[1] J. biol. Chemistry **235**, 1160—1163 (1960). Nat. Heart Inst. und Nat. Inst. Arthritis Metabolic Diseases, Nat. Inst. Health, Bethesda, Md. (USA).
E. Müller, Würzburg